



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Metody geoelektryczne w badaniach gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi

**Author:** Bogdan Żogała

**Citation style:** Żogała Bogdan. (2013). Metody geoelektryczne w badaniach gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersytet ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego





Bogdan Żogała

# Metody geoelektryczne w badaniach gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego ■ Katowice 2013



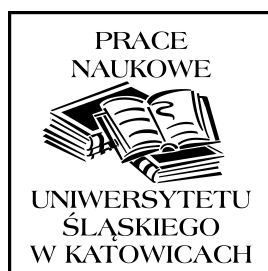






**Metody geoelektryczne  
w badaniach gruntów  
skażonych substancjami ropopochodnymi**





NR 3043



Bogdan Żogała

**Metody geoelektryczne  
w badaniach gruntów  
skażonych substancjami ropopochodnymi**





Redaktor serii: Nauki o Ziemi  
Andrzej T. Jankowski

Recenzenci  
Henryk Marcak  
Stanisław Rychlicki

Publikacja będzie dostępna — po wyczerpaniu nakładu — w wersji internetowej:

Śląska Biblioteka Cyfrowa  
**[www.sbc.org.pl](http://www.sbc.org.pl)**

# Spis treści

<b>Wykaz ważniejszych oznaczeń . . . . .</b>	<b>7</b>
<b>Wstęp . . . . .</b>	<b>13</b>
<b>1. Cele i założenia badań . . . . .</b>	<b>17</b>
<b>2. Węglowodory w środowisku gruntowo-wodnym . . . . .</b>	<b>19</b>
2.1. Charakterystyka węglowodorów . . . . .	19
2.2. Ropa naftowa . . . . .	20
2.2.1. Właściwości fizyczne ropy naftowej . . . . .	22
2.2.2. Biomarkery w ropie naftowej . . . . .	23
2.3. Produkty ropopochodne . . . . .	24
2.3.1. Fazy występowania produktów ropopochodnych . . . . .	25
2.3.2. Podział produktów ropopochodnych ze względu na gęstość . . . . .	26
2.4. Migracja węglowodorów w środowisku gruntowo-wodnym . . . . .	27
2.4.1. Migracja w strefie aeracji i wzniosu kapilarnego . . . . .	30
2.4.2. Migracja w strefie saturacji . . . . .	35
2.5. Bioremediacja produktów ropopochodnych . . . . .	37
2.5.1. Metody bioremediacji . . . . .	38
2.5.2. Czynniki stymulujące efektywność procesu bioremediacji . . . . .	40
2.5.3. Bioremediacja z udziałem drożdży <i>Yarrowia lipolytica</i> . . . . .	43
<b>3. Podstawy fizyczne zastosowanych metod geoelektrycznych . . . . .</b>	<b>45</b>
3.1. Metoda elektromagnetyczna w domenie częstotliwości . . . . .	45
3.1.1. Metoda konduktometryczna . . . . .	46
3.2. Metoda elektrooporowa . . . . .	47
3.2.1. Metoda obrazowania oporności . . . . .	49
<b>4. Inwersyjna metoda interpretacji wyników pomiarów . . . . .</b>	<b>51</b>
4.1. Rozwiązanie zadania prostego 1D. . . . .	52
4.2. Rozwiązanie zadania prostego 2D. . . . .	53
4.3. Rozwiązanie zadania odwrotnego 1D. . . . .	54
4.4. Rozwiązanie zadania odwrotnego 2D. . . . .	55
<b>5. Niejednoznaczność rozwiązania w metodach geofizycznych . . . . .</b>	<b>57</b>



<b>6. Uzupełniające metody badań . . . . .</b>	<b>59</b>
6.1. Metoda atmogeochemiczna . . . . .	59
6.2. Pomiar geodezyjne . . . . .	59
6.3. Badania laboratoryjne . . . . .	60
<b>7. Modele geoelektryczne ośrodka gruntowo-wodnego zanieczyszczonego produktami ropopochodnymi . . . . .</b>	<b>61</b>
7.1. Model wysokooporowy . . . . .	62
7.2. Model niskooporowy . . . . .	63
7.3. Koncepcyjny model geoelektryczny . . . . .	65
<b>8. Charakterystyka obszarów badań . . . . .</b>	<b>67</b>
8.1. Obszar poligonu wojskowego JAR w Bornem Sulinowie . . . . .	67
8.1.1. Zarys budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych . . . . .	69
8.1.2. Stan zanieczyszczenia środowiska . . . . .	71
8.2. Obszar poligonu wojskowego JAR w Szprotawie . . . . .	73
8.2.1. Zarys budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych . . . . .	74
8.2.2. Stan zanieczyszczenia środowiska . . . . .	75
<b>9. Metodyka badań . . . . .</b>	<b>77</b>
9.1. Badania konduktometryczne . . . . .	77
9.1.1. Metody interpretacji wyników badań . . . . .	81
9.2. Badania elektrooporowe . . . . .	82
9.2.1. Metoda interpretacji wyników badań . . . . .	84
9.3. Badania atmogeochemiczne . . . . .	85
9.4. Wyznaczenie oporności elektrycznej . . . . .	86
9.5. Wyznaczenie elektrycznej przewodności właściwej . . . . .	87
<b>10. Zakres wykonanych prac terenowych i laboratoryjnych . . . . .</b>	<b>89</b>
<b>11. Omówienie i dyskusja wyników badań . . . . .</b>	<b>95</b>
11.1. Identyfikacja skażeń archiwalnych w ośrodku wysokooporowym . . . . .	95
11.2. Identyfikacja skażenia świeżego w ośrodku wysokooporowym . . . . .	106
11.3. Kontrola procesu bioremediacji skażeń . . . . .	113
11.3.1. Skażenie archiwalne . . . . .	113
11.3.2. Skażenie świeże . . . . .	116
11.4. Identyfikacja skażeń archiwalnych w ośrodku niskooporowym . . . . .	122
<b>12. Dyskusja modeli ewolucji skażeń w gruncie . . . . .</b>	<b>125</b>
<b>13. Wnioski . . . . .</b>	<b>129</b>
<b>Literatura . . . . .</b>	<b>131</b>
<b>Słownik ważniejszych pojęć . . . . .</b>	<b>145</b>
Summary . . . . .	147
Резюме . . . . .	149

## Wykaz ważniejszych oznaczeń

Symbole z „daszkiem” (jak  $\bar{B}$ ) oznaczają wektory wielkości fizycznych, a symbole tekstem półgrubym — wektory i macierze wartości pomiarowych i pojęć matematycznych.

Oznaczenie	Wymiar	Nazwa wielkości
$a$	m	odległość między kolejnymi elektrodami w metodzie obrazowania oporności
$A_i$	m <sup>2</sup>	powierzchnia przesączania
$A_0$	A/m lub T	amplituda pola elektromagnetycznego na powierzchni Ziemi
$A_z$	A/m lub T	amplituda pola elektromagnetycznego na głębokości penetracji $z$
$A, B$	—	elektrody prądowe (zasilające)
$b$	mg/kg s.m.	masa zanieczyszczeń, do danej głębokości, w próbce pobranej z miejsca skażenia
$\bar{B}$	Wb/m lub T	indukcja magnetyczna
$C_g$	g/kg	stężenie zanieczyszczeń NAPL w gruncie
$C_p$	kg/m <sup>3</sup>	stężenie par węglowodorów w powietrzu porowym w warunkach równowagi z fazą wolną NAPL
$C_w$	kg/m <sup>3</sup>	stężenie par węglowodorów w wodzie
$C_p'$	kg/m <sup>3</sup>	stężenie par węglowodorów w powietrzu gruntowym w warunkach równowagi z fazą rozpuszczoną NAPL
$C$	—	macierz wygładzająca (filtr wygładzający)
$C_x$	—	składowa horyzontalna macierzy wygładzającej
$C_z$	—	składowa wertykalna macierzy wygładzającej
$D_L$	m <sup>2</sup> /s	podłużny współczynnik dyspersji hydrodynamicznej
$D_p$	m <sup>2</sup> /s	współczynnik dyfuzji molekularnej w powietrzu wolnym
$D_p^*$	m <sup>2</sup> /s	efektywny współczynnik dyfuzji w powietrzu porowym
$d$	—	wektor danych pomiarowych
$d^w$	—	wektor danych wymodelowanych w algorytmie Occama
$\bar{D}$	C/m <sup>2</sup>	indukcja elektryczna
$E_{bd}$	%	współczynnik efektywności bioremediacji drożdżami <i>Yarrowia lipolytica</i>

$\bar{E}$	V/m	natężenie pola elektrycznego
$f$	Hz	częstotliwość fali elektromagnetycznej
$f(r, t)$	—	funkcja źródła
$f(q)$	—	odpowiedź teoretycznego modelu ośrodka na zadany sygnał
$F$	—	operator zadania prostego
$g$	—	wektor residuów (rozbieżności, reszt)
$G_H$	—	magnetyczna funkcja Greena
$h$	m	miąższość warstwy
$h_a$	m	miąższość strefy aeracji
$h_c$	m	wysokość cewek nad powierzchnią Ziemi
$h_{LNAPL}$	m	głębokość przesączania LNAPL w ośrodku porowatym
$h_P$	m	głębokość w geometrycznym środku $P$ rozstawu układu pomiarowego
$\bar{H}$	A/m	natężenie pola magnetycznego: $\bar{H}_p$ — magnetyczne pole pierwotne, $\bar{H}_s$ — magnetyczne pole wtórne, $\bar{H}_r$ — magnetyczne pole wypadkowe
$HD$	—	poziome położenie dipola pomiarowego
$i$	—	jednostka urojona: $i = \sqrt{-1}$
$I$	A	natężenie prądu elektrycznego
$I_x$	A	wartość natężenia prądu elektrycznego przepływającego do danej głębokości
$I$	—	macierz jednostkowa
$J_0$	—	funkcja Bessela 1. rodzaju 0. rzędu
$J_1$	—	funkcja Bessela 1. rodzaju 1. rzędu
$\bar{J}$	A/m <sup>2</sup>	gęstość prądu elektrycznego
$J$	—	macierz jakobianu
$J^T$	—	transponowana macierz jakobianu
$J^T J$	—	macierz modelu matematycznego
$k$	m	współczynnik zależny od typu i geometrii układu pomiarowego
$k_f$	m/s	współczynnik filtracji
$k_l$	—	zespolona liczba falowa (parametr propagacji fali)
$k_{lep}$	—	poprawka uwzględniająca lepkość
$K_d$	m <sup>3</sup> /kg	stała podziału NAPL między wodą a szkieletem skalnym
$K_p$	l/m <sup>3</sup>	zawartość płynów złożowych w jednostce objętości ośrodka
$K_w$	m/s	współczynnik przepuszczalności
$l_l$	m	długość przewodnika liniowego
$L$	m	zasięg migracji poziomej LNAPL na zwierciadle wody
$L$	—	macierz szorstkości (numeryczny operator Laplace'a z „1” na przekątnej i „-1” pod przekątną)



$m_{b_i}$	mg/kg s.m.	masa zanieczyszczeń na danej głębokości w $i$ -tej próbce pobranej z miejsca, w którym zachodził proces bioremediacji
$m_{s_i}$	mg/kg s.m.	masa zanieczyszczeń na danej głębokości w $i$ -tej próbce pobranej z miejsca skażenia
$M$	kg/mol	ciężar cząsteczkowy
$M, N$	—	elektrody potencjałowe (pomiarowe)
$n$	—	współczynnik porowatości
$n_b$	—	liczba próbek pobranych z miejsca, w którym zachodził proces bioremediacji
$n_e$	—	porowatość efektywna
$n_s$	—	liczba próbek pobranych z miejsca skażenia
$\mathbf{n}$	—	wektor zawierający błędy losowe (szum)
$p_{cz}$	N/m <sup>2</sup>	ciśnienie cząsteczkowe
$q$	C/m <sup>3</sup>	gęstość objętościowa ładunku elektrycznego
$q_{LNAPL}$	m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> s)	strumień objętościowy wolnego produktu LNAPL
$q_{VOC}$	kg/(m <sup>2</sup> s)	gęstość strumienia dyfuzji
$\mathbf{q}$	—	wektor parametrów modelu rzeczywistego
$\mathbf{q}^{est}$	—	wektor estymowanych wartości modelu
$\mathbf{q}^{true}$	—	wektor rzeczywistych wartości modelu
$\mathbf{q}_0$	—	wektor modelu startowego ośrodka
$\mathbf{q}_i$	—	wektor modelu ośrodka dla $i$ -tej iteracji
$\mathbf{r}$	—	wektor zawierający logarytm z wartości oporności modelu
$\mathbf{r}_p$	—	wektor określający położenie punktu w przestrzeni
$r$	m	odległość między elektrodami
$R$	$\Omega$	opór elektryczny
$R_a$	—	współczynnik opóźnienia migracji
$R_g$	J/(mol · K)	stała gazowa
$R_0$	—	zespolony współczynnik ugięcia
$Re$	—	część rzeczywista zespolonego pola elektrycznego
$RC$	dm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	pojemność retencyjna gruntu zależna od frakcji
$\mathbf{R}_d$	—	macierz diagonalna z ilorazami współrzędnych wektorów $\mathbf{g}$ i $\mathbf{d}$ na przekątnej
$\mathbf{R}_q$	—	macierz diagonalna z ilorazami współrzędnych wektorów $\mathbf{g}$ i $\mathbf{q}$ na przekątnej
$s$	m <sup>2</sup>	pole powierzchni przekroju poprzecznego przewodnika liniowego
$s_c$	m	odległość między cewkami
$s_s$	—	kierunek przepływu skażeń NAPL

$S$	$\text{m}^2$	maksymalne rozprzestrzenienie się LNAPL na powierzchni zwierciadła wody
$S_w$	$\text{kg/m}^3$	rozpuszczalność par węglowodorów w wodzie
$t$	s	czas
$t_L$	s	czas przepływu lateralnego
$t_h$	s	czas infiltracji
$T$	K	temperatura
$T_1$	—	funkcja transformująca oporność
$U$	V	napięcie elektryczne
$v$	m/s	średnia prędkość liniowa wody podziemnej
$v_m$	m/s	prędkość migracji zanieczyszczeń: $v_{m(h)}$ — składowa pionowa prędkości migracji, $v_{m(L)}$ — składowa pozioma prędkości migracji
$V$	V	potencjał elektryczny
$V_{LNAPL}$	$\text{dm}^3/\text{m}^2$	objętość LNAPL na jednostkę powierzchni strefy aeracji bezpośrednio powyżej strefy wzniosu kapilarnego
$V_{PR}$	$\text{m}^3$	objętość przesączających się zanieczyszczeń ropopochodnych
$VD$	—	pionowe położenie dipola pomiarowego
$w$	%	wilgotność względna ośrodka
$W$	—	diagonalna macierz wagowa z odwrotnościami odchyłeń standardowych na przekątnej
$W^T$	—	transponowana diagonalna macierz wagowa z odwrotnościami odchyłeń standardowych na przekątnej
$x$	m	długość profilu pomiarowego, linia pomiarowa
$z$	m	głębokość penetracji
$z_e$	m	efektywna głębokość penetracji

$\alpha_e$	—	parametr związany z liczbą falową, wyrażony przez współczynnik przenikalności magnetycznej i dielektrycznej
$\beta$	$\text{s}^{-1}$	współczynnik tłumienia pola elektromagnetycznego
$\gamma$	—	wielkość zawierająca elektryczną funkcję Greena
$\Gamma$	—	parametr określający mobilność produktu ropopochodnego względem wody
$\delta$	—	delta Diraca
$\Delta q$	—	wektor perturbacji modelu rzeczywistego
$\varepsilon$	F/m	przenikalność dielektryczna
$\varepsilon_r$	—	względna przenikalność elektryczna
$\theta_p$	—	porowatość odniesiona do porów wypełnionych powietrzem
$\lambda_e$	—	parametr związany z liczbą falową

$\lambda_L$	—	mnożnik Lagrange’a (czynnik tłumienia, czynnik Marquardta)
$\lambda_o$	—	parametr elektrody
$\mu$	H/m	przenikalność magnetyczna ośrodka
$\mu_0$	H/m	przenikalność magnetyczna próżni, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$
$\mu_{nw}$	Pa·s	lepkość dynamiczna produktu ropopochodnego
$\mu_w$	Pa·s	lepkość dynamiczna wody
$\rho$	$\Omega\text{m}$	oporność
$\rho_a$	$\Omega\text{m}$	oporność pozorna
$\rho_f$	$\Omega\text{m}$	oporność produktu ropopochodnego
$\rho_m$	$\Omega\text{m}$	oporność szkieletu skalnego
$\rho_{nw}$	kg/m <sup>3</sup>	gęstość produktu ropopochodnego
$\rho_s$	kg/m <sup>3</sup>	gęstość materiału skalnego w strefie saturacji
$\rho_{sww}$	$\Omega\text{m}$	oporność skażonej warstwy wodonośnej
$\rho_w$	kg/m <sup>3</sup>	gęstość wody
$\rho_{wody}$	$\Omega\text{m}$	oporność wody
$\sigma$	S/m	przewodność elektryczna właściwa
$\sigma_a$	S/m	pozorna przewodność elektryczna właściwa
$\sigma_p$	S/m	przewodność elektryczna płynów złożowych
$\varphi_i$	—	funkcja węzłowa
$\psi$	J/m <sup>3</sup>	potencjał wodny gruntu
$\omega$	rad/s	kątowa częstotliwość pola
$\nabla$	—	operator nabra
$\nabla^2$	—	operator Laplace’a





## Wstęp

Działalność gospodarcza człowieka w sposób nieuchronny wpływa na środowisko naturalne. Często dochodzi do jego degradacji — skażeń płytkich warstw przypowierzchniowych, w tym również wód gruntowych, substancjami ropopochodnymi, chemicznymi, fenolami czy metalami ciężkimi, a także zanieczyszczeń odpadami oraz zniszczenia szaty roślinnej i warstwy gleby.

Szczególne zagrożenie dla środowiska naturalnego stwarzają przedostające się do niego produkty węglowodorowe, np. wskutek awarii instalacji przesyłowych (ropociągii), wycieków ze zbiorników paliw, katastrof morskich, drogowych i kolejowych, a także działalności militarnej.

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat największe skażenia środowiska węglowodorami związane były przede wszystkim z katastrofami morskimi tankowców przewożących ropę, np.: „Amoco Cadiz” w 1978 r., „Exxon Valdez” w 1989 r., „Erika” w 1999 r., „Tricolor” w 2002 r. czy też greckiego tankowca u wybrzeży Holandii w 2010 r., z katastrofami na platformach wiertniczych, jak Piper Alpha w 1988 r. i Deepwater Horizon w 2010 r., a także z wojną w Zatoce Perskiej w 1991 r.

Na obszarze naszego kraju problem skażenia środowiska naturalnego jest szczególnie widoczny na terenach byłych baz paliwowych Jednostek Armii Radzieckiej (JAR), które zajmowały obszar ok. 70 tys. ha. Stwierdzono tu obecność produktów ropopochodnych, toksycznych substancji chemicznych i metali ciężkich zarówno w gruncie, jak i w wodach podziemnych, a także niewybuchy oraz znaczne zniszczenia szaty roślinnej i warstwy glebowej. Problem ten może także po-

jawić się w niedługim czasie w innych miejscach naszego kraju, jak: tereny lotnisk, rafinerii, magazynów paliw, stacji benzynowych itp.

Problem likwidacji skażeń ropopochodnych można sprowadzić do trzech etapów: ich identyfikacji, usuwania metodami biologicznymi (najczęściej metodą bioremediacji) oraz kontroli procesu ich usuwania.

Identyfikację skażeń i kontrolę procesu bioremediacji można prowadzić w warunkach *ex situ*, stosując metody geochemiczne, np. metodę chromatografii gazowej. Są to jednak badania laboratoryjne na próbkach, a zatem nie dają pełnego obrazu. Są stosunkowo kosztowne, gdyż wymagają dużej liczby próbek, wybór miejsc ich pobrania może być subiektywny, procedura pobierania jest czasochłonna, a czas badania stosunkowo długi. Zaletą jest jednak możliwość ilościowej interpretacji skażeń. Pozwalają one na identyfikację węglowodorów i ich wagowej zawartości na jednostkę suchej masy [s.m.].

W warunkach *in situ* identyfikację skażeń można prowadzić metodami geofizycznymi oraz metodami atmogeochemicznymi. Te ostatnie mają jednak wiele ograniczeń, z których istotniejsze to: w skażeniu muszą być obecne przede wszystkim lżejsze frakcje węglowodorów, a pomiary powinny być wykonane w stosunkowo krótkim czasie po skażeniu ośrodka. Metody te są źródłem szybkiej informacji, ale tylko o obecności i stężeniu określonych par węglowodorów, i są to informacje punktowe.

Z kompleksu metod geofizycznych w badaniach *in situ* najbardziej perspektywiczne wydają się metody geoelektryczne — elektrooporo-

we, elektromagnetyczne i georadarowe, a także polaryzacji wzbudzonej i samoistnej. Obecność w ośrodku geologicznym zanieczyszczeń powoduje zmiany jego właściwości fizycznych — oporności i przewodności elektrycznej, czy też ładowności (PLEWA, 1972; PLEWA i PLEWA, 1992; SCHÖN, 1996; TWARDOWSKI, 2006; ŻOGAŁA i in., 2009c). Efektem są obserwowane anomalie. Nowoczesne metody geoelektryczne pozwalają na pomiar ciągły i w wielu przypadkach — na tanią i szybką ocenę stopnia degradacji środowiska naturalnego. To niewątpliwie ich duża zaleta.

Skażenia ropopochodne w okresie wieloletnim, w wyniku bioremediacji naturalnej, stopniowo zanikają. Proces ten można znacznie przyspieszyć metodami bioremediacji wspomaganej, a następnie kontrolować metodami geoelektrycznymi (CASSIDY i in., 2001; MARCAK, 2001; ATEKWANA i in., 2001, 2004a, 2005; WERKEMA i in., 2003; ABDEL AAL i in., 2004; BATAYNEH, 2005; ŻOGAŁA i in., 2005a, 2005b, 2008a, 2009b; 2012; ROBAK i in., 2007b; CHE-ALOTA i in., 2009). Także to jest dużą zaletą tych metod.

Stosując metody geoelektryczne, np. obrazowanie oporności i konduktometryczną, do rozpoznania najpłytszych warstw geologicznych, należy pamiętać, że wartość mierzonych parametrów jest w dużym stopniu funkcją wilgotności, a w przypadku identyfikacji skażeń ropopochodnych — także naturalnych procesów biologicznych, z którymi wiąże się produkcja kwasów organicznych. Wzrost wilgotności i obecność kwasów organicznych bardzo wyraźnie obniżają oporność elektryczną (podwyższają przewodność). Z innych czynników wpływających na wartość mierzonych wielkości należy uwzględnić przede wszystkim: budowę geologiczną, warunki hydrogeologiczne i atmosferyczne, szatę roślinną, a także czas, jaki upłynął od momentu skażenia. Wymienione czynniki znacząco wpływają na wielkość mierzonych parametrów, mimo ich ewidentnej zależności od stopnia skażenia, a także na późniejszą, często niejednoznaczną interpretację. Z tego względu każdą identyfikację skażeń należy traktować oddzielnie, z uwzględnieniem warunków lokalnych

(ZUBEREK i in., 2002; ŻOGAŁA i in., 2003, 2005a).

Produkty ropopochodne, mimo że są doskonałymi izolatorami, mogą generować: anomalie niskiej przewodności elektrycznej (wysokiej oporności) (zob.: O. MAZĄC i in. (1990); M. MONIER-WILLIAMS (1995); J.M. CARCIONE i G. SERANI (2000); B. ŻOGAŁA i in. (2000), (2001), (2005a), (2005b), (2008a), (2009b)), anomalie wysokiej przewodności (por. np.: K.J. BANASZAK i J.M. FENELON (1988); M. MONIER-WILLIAMS (1995); W.A. SAUCK (1998); D.P. CASSIDY i in. (2001); A. GODIO i M. NALDI (2003); J.P. ALLEN i in. (2007)), lub też nie powodują żadnych zmian mierzonych parametrów (np. M. MONIER-WILLIAMS (1995); E. MARTINHO i in. (2010)).

Praca poświęcona jest geoelektrycznym metodom identyfikacji skażeń ropopochodnych strefy aeracji i kontroli ich usuwania. O ile identyfikacja skażeń tymi metodami, mimo że jest trudna i często niejednoznaczna, jest zagadnieniem znanym, opisywanym w literaturze światowej i stosunkowo dobrze poznanym, o tyle monitoring procesów bioremediacji jest problemem o wiele bardziej skomplikowanym. Zmiany mierzonych parametrów w niewielkich interwałach czasu mogą być nieregularne, mogą też mieścić się w granicach błędu pomiarowego. Jednocześnie zmiany te z upływem czasu sukcesywnie maleją, co wiąże się z ubytkiem masy skażenia i stopniowym powrotem środowiska do stanu pierwotnego. Monitoring procesu bioremediacji powinien więc odpowiedzieć na pytanie, kiedy skażone środowisko wróciło do stanu pierwotnego, a zatem, kiedy można uznać je za oczyszczone.

Autor niniejszej rozprawy prowadził badania na dwóch obszarach nieistniejących już wojskowych baz paliwowych JAR w Bornem Sulinowie i JAR w Szprotawie, różniących się budową geologiczną i szatą roślinną. Badania przeprowadzono we współpracy z Uniwersytetem Przyrodniczym we Wrocławiu oraz Politechniką Wrocławską. Autor miał także bardzo duże wsparcie ze strony Nadleśnictwa Borne Sulino. Pomiary terenowe można było zrealizować dzięki pomocy studentów — doktorantów i magistrantów Katedry Geologii Stosowanej WNoZ Uniwersytetu Śląskiego.

*Panu Profesorowi Wacławowi M. Zuberkowi pragnę podziękować za stworzenie dobrych warunków pracy i konsultacje naukowe.*

*Panu Nadleśniczemu mgr. inż. Ryszardowi Szatkowskiemu dziękuję za udostępnienie materiałów archiwalnych oraz zgody na prowadzenie badań na terenie lasów Nadleśnictwa Borne Sulinowo.*

*Pani Profesor Małgorzacie Robak z Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu dziękuję za naukową współpracę w zakresie badań mikro-*

*biologicznych, a Panu dr. inż. Mieczysławowi Steiningerowi z Politechniki Wrocławskiej — za pomoc w oznaczeniach węglowodorów.*

*Panom Profesorowi Henrykowi Marcakowi z WGiOŚ AGH oraz Profesorowi Stanisławowi Rychlickiemu z WNiG AGH dziękuję za podjęcie trudu recenzji oraz za wszelkie krytyczne i konstruktywne uwagi.*

*Za pomoc w pracach terenowych pragnę podziękować Kolegom, doktorantom i magistrantom WNoZ Uniwersytetu Śląskiego.*

Badania zostały zrealizowane z funduszu projektu badawczego, habilitacyjnego N52501331/1715, *Metody geoelektryczne w badaniach gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi* oraz ze środków na badania własne i statutowe Katedry Geologii Stosowanej WNoZ Uniwersytetu Śląskiego.



# 1

## Cele i założenia badań

Głównym celem badań była ocena możliwości stosowania metody konduktometrycznej w domenie częstotliwości oraz metody obrazowania oporności, w powiązaniu z kompleksem badań laboratoryjnych, do:

- identyfikacji skażeń ropopochodnych w różnych, odmiennych warunkach środowiskowych;
- monitoringu procesu wspomaganej bioremediacji skażeń z zastosowaniem po raz pierwszy drożdży szczepu *Yarrowia lipolytica*;
- prześledzenie modeli ewolucji skażeń i ocena słuszności modelu koncepcyjnego (CHE-ALOTA i in., 2009) tłumaczącego, że zmiany przewodności elektrycznej zachodzą w wyniku zmniejszenia masy zanieczyszczeń spowodowanej biodegradacją.

Metoda konduktometryczna, informując o zmianach pozornej przewodności elektrycznej do określonej głębokości, pozwala na szybkie okonturowanie anomalii, a metoda obrazowania oporności umożliwia ciągłe śledzenie zmian oporności w funkcji głębokości.

Założono, że cele zostaną zrealizowane w trzech etapach. Pierwsze dwa na obszarze nieistniejącego od 1992 r. grupowego składu paliw A JAR w Bornem Sulinowie, a trzeci na wybranym fragmencie także nieistniejącego od 1992 r. magazynu paliw JAR w Szprotawie.

### Etap I

Etap ten sprowadza się głównie do:

- rozpoznania możliwości stosowania metody konduktometrycznej i obrazowania oporności do identyfikacji skażeń ropopochodnych

archiwalnych (wieloletnich) i oceny jakości uzyskanych rezultatów przez korelację z danymi archiwalnymi i wynikami badań laboratoryjnych;

- rozpoznania możliwości stosowania metody konduktometrycznej i obrazowania oporności do identyfikacji skażeń ropopochodnych świeżych i kontroli ich rozprzestrzeniania się w ośrodku gruntowym w kompleksie z metodą atmogeochemiczną i badaniami laboratoryjnymi.

Cel pośredni to szczegółowe rozpoznanie płytkiej budowy geologicznej, a przede wszystkim głębokości zalegania zwierciadła wód gruntowych i stropu glin zwałowych metodą konduktometryczną i obrazowania oporności oraz wierceniami ręcznymi.

### Etap II

Cele tego etapu to:

- wielosezonowa kontrola procesu bioremediacji wspomaganej przy pilotażowym zastosowaniu w skali światowej drożdży szczepu *Yarrowia lipolytica*:
  - w miejscu skażenia historycznego, wieloletniego (pole badawcze **a**);
  - w miejscu skażenia kontrolowanego, świeżego (pole badawcze **b**);
- oszacowanie wpływu warunków atmosferycznych na mierzone parametry;
- oszacowanie, w jakim zakresie mierzone parametry zmieniają się w czasie;
- w połączeniu z metodą atmogeochemiczną i badaniami laboratoryjnymi określenie tempa bioremediacji;



- obliczenie procentowego ubytku skażenia na podstawie pomiarów elektrooporowych i laboratoryjnych;
- ocena skuteczności drożdży *Yarrowia lipolytica* do bioremediacji skażeń ropopochodnych oparta na metodach konduktometrycznych i obrazowaniu oporności.

### **Etap III**

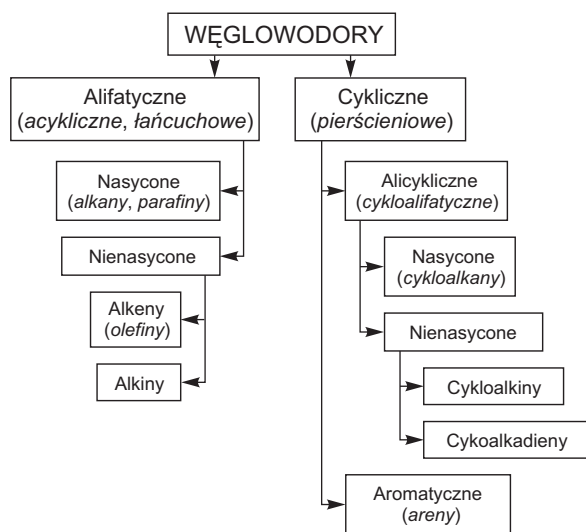
W tym etapie celami są:

- identyfikacja skażeń ropopochodnych archiwalnych, wieloletnich przy płytce zalegającym zwierciadle wód gruntowych, dobrze wykształconym poziomie glebowym i bogatej szacie roślinnej, a zatem w warunkach środowiskowych odmiennych niż w etapie I i II;
- ocena jakości uzyskanych wyników przez korelację z danymi archiwalnymi;
- korelacja wyników badań z wszystkich trzech etapów prac;
- prześledzenie ewolucji skażeń — przejścia: skażenie ośrodka → model wysokooporowy → model niskooporowy → ośrodek czysty.

## Węglowodory w środowisku gruntowo-wodnym

### 2.1. Charakterystyka węglowodorów

Węglowodory to związki organiczne zawierające w swojej strukturze tylko atomy węgla i wodoru. Różnią się budową szkieletu węglowego, który może mieć formę łańcuchową lub pierścieniową. Z uwagi na to kryterium węglowodory można podzielić następująco (rys. 2.1):



**Rys. 2.1.** Klasyfikacja węglowodorów na podstawie budowy szkieletu węglowego

Wszystkie wymienione grupy węglowodorów występują w ropie naftowej, która jest ich głównym i naturalnym źródłem.

Węglowodory alifatyczne, w zależności od typu wiązań występujących między atomami węgla, dzielą się na nasycone i nienasycone. W związ-

kach tych atomy węgla połączone są z sobą w łańcuchy otwarte proste lub rozgałęzione.

Węglowodory nasycone — alkany — między atomami węgla mają tylko wiązania pojedyncze, dlatego też mogą ulegać jedynie reakcji substytucji (podstawienia) lub spalania (CRAM i HAMMOND, 1963). Są związkami mało aktywnymi chemicznie. Tworzą szereg homologiczny, w którym wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce zmienia się stan skupienia. Gazami są cztery pierwsze związki szeregu, cieczami — związki zawierające od 5 do 15 atomów węgla, a ciałami stałymi — związki zawierające co najmniej 16 atomów węgla.

Węglowodory nienasycone — alkeny i alkiny — także tworzą szeregi homogeniczne. Alkeny między atomami węgla mają jedno lub więcej wiązań podwójnych. Wiązanie to, pękając, w wyniku reakcji addycji (przyłączania), prowadzi do powstania związku nasyconego. Poszczególne cząsteczki alkenów mogą się z sobą łączyć, tworząc polimery (CRAM i HAMMOND, 1963).

Alkiny między atomami węgla mają wiązania potrójne. Łatwo ulegają reakcjom addycji, spalania, a także polimeryzacji (CRAM i HAMMOND, 1963).

Aktywność chemiczna węglowodorów alifatycznych zależy od typu wiązania między atomami węgla. Najbardziej aktywne są alkiny, najmniej zaś — alkany.

W grupie węglowodorów cyklicznych wyróżnia się związki alicykliczne, wykazujące analogię do odpowiednich połączeń alifatycznych, oraz węglowodory aromatyczne.

Węglowodory alicykliczne cechuje niearomatyczny łańcuch zamknięty — pierścieniowy, lub kilka takich łańcuchów, albo układy pierścieniowe skondensowane (CRAM i HAMMOND, 1963). Węglowodory aromatyczne mają cząsteczki zbudowane z pierścieni sześciocząłonowych, z których każdy zawiera trzy wiązania podwójne (CRAM i HAMMOND, 1963). Między atomami węgla występują wiązania pojedyncze i podwójne, a zatem są to także związki *quasi*-nienasycone. Węglowodory aromatyczne wykazują stosunkowo dużą trwałość. Mogą jednak ulegać reakcjom substytucji, bez rozerwania pierścienia. Szczególnie łatwo zachodzi podstawienie wodoru w pierścieniu aromatycznym przez fluorowce, grupy alkilowe ( $C_nH_{2n+1}$ ), grupy nitrowe ( $-NO_2$ ) i grupy sulfonowe ( $-SO_2OH$ ). W określonych warunkach węglowodory aromatyczne mogą także ulegać reakcjom addycji, a więc zachowują się jak węglowodory nienasycone. Najważniejszym przedstawicielem węglowodorów aromatycznych jest benzen.

**Benzen** jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu. Nie ulega rozpuszczeniu w wodzie. Jest łatwopalny, rakotwórczy i toksyczny — wnika również przez drogi oddechowe. Jest jednym z najważniejszych surowców przemysłu organicznego. Ma zastosowanie do produkcji włókien syntetycznych, tworzyw sztucznych, detergentów, barwników, pestycydów i jako rozpuszczalnik. Najprostszą monopochodną benzenu, w którym jeden atom węgla zastąpiony został grupą metylenową  $-CH_2$ , jest toluen.

**Toluen** jest bezbarwną cieczą, toksyczną i nierozpuszczalną w wodzie. Wykorzystywany jest między innymi do produkcji: ksylenów, kwasu benzoowego, w syntezach organicznych, a także jako rozpuszczalnik. Stanowi składnik wysokooktanowych benzyn lotniczych. Pochodną benzenu, w której występują dwie grupy metylowe  $-CH_3$ , jest ksylen.

**Ksylen** może występować w postaci trzech izomerów strukturalnych, jako: ortoksylen, metaksylen i paraksylen. Jest bezbarwną cieczą, łatwopalną i drażniącą, słabo rozpuszcza się w wodzie. Pary ksyleny są cięższe od powietrza i tworzą z nim mieszaniny wybuchowe.

Pochodną benzenu, w której atom węgla zastąpiony został grupą etylową  $-C_2H_5$ , jest etylobenzen.

**Etylobenzen** jest bezbarwną, toksyczną cieczą, łatwopalną i praktycznie nierozpuszczalną w wodzie. Z powietrzem tworzy mieszaninę wybuchową.

Benzen i jego pochodne — toluen, etylobenzen i ksylen, często określa się nazwą **BTEX**. We frakcji BTEX ilościowa zawartość wymienionych węglowodorów jest następująca: benzen > toluen > etylobenzen > ksylen.

Węglowodory aromatyczne zawierające w swej cząsteczce od dwóch do kilkunastu pierścieni aromatycznych bez podstawników nazywane są wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi — **WWA**. Charakteryzują się różnymi formami strukturalnymi i różnym wzajemnym ułożeniem pierścieni benzynowych w swej cząsteczce. Nie występują pojedynczo, zawsze w mieszaninie. Liczne badania potwierdzają, że obecność jednego ze związków z grupy WWA w próbie środowiskowej wskazuje, że inne związki tej grupy też są obecne. Najlepiej przebadanym węglowodorem z grupy WWA jest izomer benzopirenu ( $C_{20}H_{12}$ ) — benzo[a]piren, który ze względu na silne działanie rakotwórcze oraz powszechność występowania w środowisku uznany został za wskaźnik całej grupy WWA.

Węglowodory aromatyczne występują w znacznych ilościach w ropach naftowych. Dotychczas w ropach naftowych zdefiniowano ich ponad 20 (GREINERT, 2000).

## 2.2. Ropa naftowa

Ropa naftowa jest naturalną mieszaniną głównie węglowodorów ciekłych; mogą w niej być także rozpuszczone fazy stałe i gazowe. Związki węglowodorowe stanowią ok. 98% składu ropy naftowej, który jest ilościowo zmienny i zależy od miejsca występowania. Na przykład w ropach pensylwańskich przedstawia się on następująco: alkany > cykloalkany > węglowodory aroma-

tyczne, a w ropach kaukaskich: cykloalkany > alkany > węglowodory aromatyczne. Ropy podkarpackie zajmują miejsce pośrednie. Zawartość węglodorów aromatycznych w różnych typach ropy naftowej z reguły nie przekracza 15% (SURYGAŁA, 2001).

Skład chemiczny ropy naftowej jest w dużej mierze uzależniony od miejsca jej wydobycia. Zawartość węgla i wodoru waha się w niewielkim zakresie, natomiast siarki, azotu i tlenu — w szerokim zakresie (SPEIGHT, 1991; ERDMAN, 1962). Średni skład chemiczny ropy naftowej przedstawia tabela 2.1.

Tabela 2.1. **Skład chemiczny ropy naftowej** (LEVORSEN, 1972)

Pierwiastek	Zawartość [%wag.]
C	82,2—87,3
H	11,7—14,7
S	0,3—5,5
N	0,1—1,5
O	0,1—4,5

Izotopowy skład węgla w ropie, który charakteryzuje się stosunkiem  $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C}$  równym 91 : 94, wiąże się z genetycznym typem substancji wyjściowej i ze zmianami zachodzącymi w ropie w procesie jej migracji. Stosunek izotopów wodoru  $^1\text{H} : ^2\text{H}$  (protu do trytu) waha się w granicach  $3\,895 \pm 4\,436$ . Obserwuje się wzrost zawartości deuteru wraz ze wzrostem wieku skały (KONSTANTYNOWICZ, 1994).

Inne substancje obecne w ropie to związki siarki, azotu i tlenu, połączenia metaloorganiczne, sole nieorganiczne oraz substancje żywiczno-asfaltowe i woda.

Siarka występuje głównie w siarkowodorze, siarczках, disiarczках i tiofenach, a jej zawartość w ropie wg J. SURYGAŁY (2001) mieści się w granicach  $0,01 \pm 8,0\%$  mas. Ze wzrostem zawartości siarki wzrasta gęstość ropy.

Azot występuje przede wszystkim w takich związkach, jak: pirydyny, chinoliny, akrydyny, pirole, indole i karbazole. Jego zawartość waha się w zakresie  $0,01 \pm 2,0\%$  mas. (SURYGAŁA, 2001), a maksymalna zawartość nie może przekraczać 10,0% mas. (KAJDAS, 1979).

Tlen w ropie obecny jest głównie w fenolach, furanach, alkoholach, kwasach karboksylowych i naftenowych. W większości gatunków ropy w ilościach śladowych obecne są także niektóre pierwiastki (tabela 2.2).

Tabela 2.2. **Pierwiastki śladowe w ropie naftowej** (SURYGAŁA, 2001)

Pierwiastek	Zakres zawartości [ppm]
Cu	0,2—12,0
Ca	1,0—2,5
Mg	1,0—2,5
Ba	0,001—0,1
Sr	0,001—0,1
Zn	0,5—1,0
Hg	0,03—0,1
Ce	0,001—0,6
B	0,001—0,1
Al	0,5—1,0
Ga	0,001—0,1
Ti	0,001—0,4
Zr	0,001—0,4
Si	0,1—5,0
Sn	0,1—0,3
Pb	0,001—0,2
V	5,0—1500,0
Fe	0,04—120,0
Co	0,001—12,0
Ni	3,0—120,0

Pierwiastki śladowe (metale) mogą występować albo w postaci mydeł (*Zn*, *Ti*, *Ca*, *Mg*), albo połączeń metaloorganicznych rozpuszczalnych w olejach (*V*, *Cu*, *Ni*, *Fe*). Niektóre metale mogą mieć także postać soli nieorganicznych, np. chlorek: sodu (*NaCl*), potasu (*KCl*) czy magnezu (*MgCl<sub>2</sub>*), zdyspergowanych w olejach. Rodzaj soli obecnych w ropie zależy od jej pochodzenia.

Zawartość w ropie substancji żywiczno-asfaltowych zależy od jej wieku i zmienia się od ilości śladowych w ropach najstarszych do kilku procent w ropach najmłodszych. Substancje żywiczno-asfaltowe obecne w ropie naftowej kumulują w sobie większość atomów siarki, azotu

i tlenu (YEN i CHILINGARIAN, 1994; CALEMA i in., 1995; SHEU i MULLINGS, 1995; SURYGAŁA, 2001), a także pierwiastków śladowych oraz WWA.

### 2.2.1. Właściwości fizyczne ropy naftowej

Ze względów środowiskowych najistotniejszymi parametrami ropy naftowej są: gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe, prężność par, rozpuszczalność i lotność, a z uwagi na rozpoznanie skażeń ropopochodnych i ich monitoring metodami geoelektrycznymi — oporność elektryczna i jej odwrotność, czyli przewodność elektryczna, a także względna przenikalność elektryczna (stała dielektryczna).

Ropa naftowa jest cieczą zwykle lżejszą od wody, o ciężarze właściwym w zakresie  $0,78\text{--}0,97\text{ g/cm}^3$  (w temp.  $15,5^\circ\text{C}$ ), zależnym od składu chemicznego (LEVORSEN, 1972). Występują również ropy o ciężarze właściwym  $1,03\text{--}1,04\text{ g/cm}^3$  (LEVORSEN, 1972).

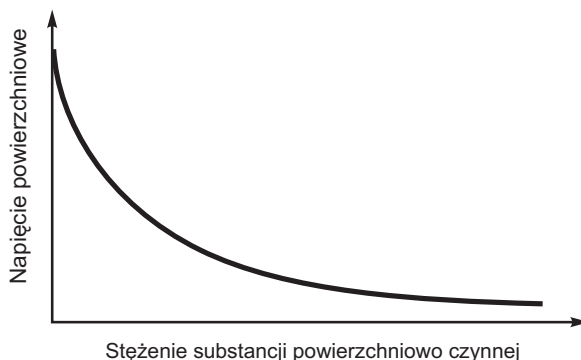
O gęstości ropy decyduje stosunek zawartości alkanów do węglowodorów aromatycznych. Wzrost zawartości alkanów powoduje zmniejszenie gęstości, a wzrost zawartości węglowodorów aromatycznych — jej zwiększenie. Gęstość zależy także od zawartości siarki, azotu i substancji żywiczno-asfaltowych. Większa zawartość tych składników wiąże się z większymi gęstościami (KOOTs i SPEIGHT, 1975; SURYGAŁA, 2001). Przy ciśnieniu  $0,1\text{ MPa}$  i w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  gęstość, w zależności od składu chemicznego, zmienia się w zakresie  $0,7\text{--}1,06\text{ g/cm}^3$  (PLEWA i PLEWA, 1992).

O mobilności ropy naftowej w środowisku gruntowo-wodnym decyduje przede wszystkim jej lepkość. Jest ona miarą tarcia wewnętrznego podczas przesuwania się warstw cieczy względem siebie (GRZECHOWIAK, 1973). W przypadku ropy konwencjonalnej wynosi ona  $10\text{--}10\,000\text{ cP}$  i maleje ze wzrostem temperatury, zawartości alkanów (LERCHE i THOMSEN, 1994; SURYGAŁA, 2001) i objętości rozpuszczonego w niej gazu (LEVORSEN, 1972). Lepkość zmienia się propor-

cjonalnie do gęstości. Im więcej atomów węgla w danym szeregu węglowodorowym, tym większa lepkość i gęstość (LEVORSEN, 1972).

Napięcie powierzchniowe to siły zmniejszające powierzchnię i działające wzdłuż powierzchni w każdym jej punkcie. Im mniejsze jest napięcie powierzchniowe na granicy rozdziału dwóch faz, tym większa jest energia przylegania cząsteczek tych faz do siebie. Jeżeli napięcie powierzchniowe na granicy dwóch faz jest niskie, to powierzchnia graniczna tworzy się stosunkowo łatwo, energia przylegania jest wysoka, a obie fazy trudno rozdzielić (LEVORSEN, 1972). Dla ropy naftowej wartość napięcia powierzchniowego waha się w granicach  $2,4 \cdot 10^{-2}\text{--}3,8 \cdot 10^{-2}\text{ N/m}$  (LEVORSEN, 1972) i maleje ze wzrostem temperatury, ciśnienia i ilości rozpuszczonego gazu oraz ze spadkiem gęstości, rośnie natomiast ze wzrostem masy cząsteczkowej (KONSTANTYNOWICZ, 1994) i różnicy polarności faz (GRZECHOWIAK, 1973).

Napięcie powierzchniowe ropy naftowej na granicy dwóch faz wyraźnie spada pod wpływem substancji powierzchniowo czynnych. Zaliczają się do nich: spolaryzowane związki węglowodorowe, sole rozpuszczone w wodzie, złożone związki węglowodorowe zawierające takie metale, jak: *Zn, Cu, Ni, Ti, V, Ca* i *Mg*, a także kwasy organiczne (LEVORSEN, 1972; KONSTANTYNOWICZ, 1994). Ze wzrostem stężenia substancji powierzchniowo czynnych napięcie powierzchniowe początkowo intensywnie maleje, a następnie utrzymuje się mniej więcej na jednakowym poziomie (GRZECHOWIAK, 1973), (rys. 2.2).



**Rys. 2.2.** Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia substancji powierzchniowo czynnej (GRZECHOWIAK, 1973)

Obecność substancji powierzchniowo czynnych w ropie, a także produktach ropopochodnych ułatwia i przyspiesza procesy bioremediacji (DEMOND i LINDNER, 1993; TIMMIS i PIEPER, 1999; CAMEOTRA i BOLLAG, 2003).

Prężność par, czyli maksymalne ciśnienie fazy gazowej będącej w równowadze z fazą ciekłą, jest wskaźnikiem oceny lotności (GRZETCHOWIAK, 1973). Lotność informuje o wydajności poszczególnych frakcji. Jest także jednym z istotniejszych parametrów środowiskowych, który pozwala wnioskować o dystrybucji uwolnionej ropy naftowej między poszczególne fazy.

Z uwagi na migrację ropy naftowej, w tym i produktów ropopochodnych w ośrodku gruntowo-wodnym, ważnym parametrem jest jej rozpuszczalność. Rozpuszczalność ropy naftowej w wodzie w warunkach ciśnienia atmosferycznego wynosi 0,014 części ropy na każde 100 części wody (LEVORSEN, 1972).

Ropa naftowa praktycznie nie przewodzi prądu elektrycznego i może być traktowana jako izolator. Charakteryzuje się bardzo wysoką opornością, która jednocześnie może zmieniać się w bardzo szerokim zakresie, nawet kilku rzędów (DZWINEL, 1978; DORTMAN, 1984; KOBRANOVA, 1989; RYNCARZ, 1993; SCHÖN, 1996; JARZYNA i in., 1997; TELFORD i in., 2004), (tabela 2.3).

Zdaniem R. BARTNIKASA (1994), oporność ropy naftowej rośnie wraz ze wzrostem zawartości węglowodorów alifatycznych, a maleje ze wzrostem zawartości węglowodorów aromatycznych i cząstek polarnych.

Względna przenikalność elektryczna wskazuje na obecność w ropie naftowej składników

polarnych, np. asfaltenów, żywic czy komponentów utlenionych. Charakteryzują się one znacznie wyższą wartością względnej przenikalności elektrycznej niż składniki niepolarne. Wartości względnej przenikalności elektrycznej ropy naftowej według różnych autorów przedstawiono w tabeli 2.3.

## 2.2.2. Biomarkery w ropie naftowej

Biomarkery to związki organiczne, które zachowały szkielet węglowy swojego biologicznego prekursora. Mogą więc być prześledzone wstecz, aż do żywych organizmów. Cechują się wysoką różnorodnością w przestrzennym ułożeniu atomów i grup atomów w swoich cząsteczkach. Często są bezpośrednio połączone ze specyficzną grupą roślin, zwierząt lub bakterii, z których powstały (HUNT, 1996; SELLEY, 1998).

Dużą grupę biomarkerów stanowią terpeny i tetraterpeny. Powstają one w wyniku polimeryzacji pięciowęglowych izoprenów (BLUMER i in., 1971). Struktury terpenoidowe są dowodem na biogenne pochodzenie ropy naftowej (SURYGAŁA, 2001). Do grupy biomarkerów należą również syntetyzowane przez rośliny alkany o nieparzystej liczbie atomów węgla (BLUMER i in., 1970; MARTY i SALIOT, 1976). Ważną grupę biomarkerów stanowią także porfiryny i metaloporfiryny, które są pochodnymi barwników roślinnych i zwierzęcych.

Tabela 2.3. Wartości oporności i względnej przenikalności elektrycznej ropy naftowej

Autor	Oporność $\rho$ [ $\Omega$ m]	Względna przenikalność elektryczna $\epsilon_r$
KOBRANOVA, 1989	$10^{14}$	—
SCHÖN, 1996	$10^9$ — $10^{16}$	2,0—2,7
DORTMAN, 1984	$10^8$ — $10^{16}$	2,0—2,4
DZWINEL, 1978	$10^9$ — $10^{14}$	2,0—3,0
SURYGAŁA, 2001	—	2,15—2,82
TELFORD i in., 2004	—	2,07—2,14
ŻOGAŁA	$> 10^8$	—

W polu żółtym badanie wykonane przez autora.



Inne ważniejsze biomarkery obecne w ropie naftowej to sterany i steroidy, a z biomarkerów wielkocząsteczkowych: trójglicerydy, etery sterolowe, estry woskowe, nasycone metyloketony i in. (HASE i HITES, 1976; LAFLAMME i HITES, 1978).

Biomarkery uważane są za jeden z dowodów na organiczne pochodzenie ropy naftowej. Dla każdej ropy sporządzony jest charakterystyczny zestaw biomarkerów wraz z ich ilościową proporcją. Pozwala to między innymi na identyfikację produktów naftowych, ocenę i kontrolę stopnia zanieczyszczenia środowiska, a także przebieg procesu bioremediacji (WENGER i in., 2002).

### 2.3. Produkty ropopochodne

Produkty ropopochodne powstają z rafinacji ropy naftowej, w rezultacie wielu procesów obejmujących między innymi destylację frakcyjną. Będące efektem rafinacji produkty stanowią mieszaninę kilkuset związków, które mogą być przypisane do jednej z następujących klas:

- paliwa (benzyna, olej napędowy, paliwa żeglugowe, oleje opałowe, paliwa lotnicze);
- oleje smarowe (silnikowe, przemysłowe, turbinowe, do sprzężarek, do przekładni);

- smary plastyczne (ogólnego przeznaczenia, przemysłowe, o specjalnym przeznaczeniu);
- przetwory do użytku przemysłowego i domowego (np.: rozpuszczalniki, woski, asfalty).

We wszystkich produktach ropopochodnych dodatkowo obecne są substancje uszlachetniające, tzw. polepszacze techniczno-eksploatacyjne. Należą do nich: dodatki przeciwstukowe, zwiększające liczbę cetanową, przeciwstarzeniowe zapobiegające utlenianiu, zmianom barwy i tworzeniu się żywic, deaktywatory metali, detergenty, depresatory, deemulgatory, dodatki przeciwkorozyjne, antystatyczne, smarnościowe, przeciwołdzeniowe, przeciwpienne, biocydy, barwniki, znaczniki, środki zapachowe, grafit (KAJDAS, 1979; STANIK i ZIEMIAŃSKI, 1992; ŚWIERKOT, 1996; CROWFORD i in., 1997; STAMBAUCH, 1997; RISER-ROBERTS, 1998).

W największej ilości wytwarzane są produkty z klasy paliw, stanowiące ok. 80—83% całości przetwarzanej ropy naftowej. Ich transport, magazynowanie i użytkowanie są przyczyną ok. 40% wszystkich skażeń środowiska (SURYGAŁA, 2001). Produkty ropopochodne z tej klasy zawierają procentowo najwięcej lekkich związków aromatycznych, takich jak BTEX. Związki te są lotne, mobilne oraz stosunkowo najłatwiej rozpuszczalne w środowisku gruntowo-wodnym i dzięki temu są dobrym wskaźnikiem migracji

Tabela 2.4. Wartości oporności i względnej przenikalności elektrycznej niektórych węglowodorów <sup>a)</sup> EBERT, 1976; <sup>b)</sup> URBAN i in., 1994; <sup>c)</sup> LUCIUS i OLHOEFT, 1990; <sup>d)</sup> OLHOEFT, 1992) oraz substancji ropopochodnej z obszaru badań autora

Węglowodory	Oporność $\rho$ [ $\Omega$ m]	Względna przenikalność elektryczna $\epsilon_r$
Benzyzna <sup>a)</sup>	$> 10^8$	2,0—2,2
Olej napędowy <sup>b)</sup>	$> 10^8$	2,0—2,4
Dichlorometan <sup>c, d)</sup>	$10^8$	9,0
Trichloroetan <sup>c, d)</sup>	$10^6$	7,5
Trichloroeten <sup>c, d)</sup>	$10^6$	3,42
Tetrachloroetan <sup>c, d)</sup>	$10^7$	2,3
Toluen <sup>c, d)</sup>	$10^7$	2,4
Benzen <sup>c, d)</sup>	$10^9$	2,28
Chloroform <sup>c, d)</sup>	$10^8$	20,0
Substancja ropopochodna (pole badawcze b)	$1,938 \cdot 10^6$	—

W polu żółtym badanie wykonane przez autora.

Tabela 2.5. Fizykochemiczne parametry wody, powietrza i wybranych produktów ropopochodnych wyznaczone w temperaturze 20–25°C (MERCER i COHEN, 1990; DAVIS, 1997)

Węglowodór	Parametr				
	gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	lepkość [cP]	mobilność względem wody	rozpuszczalność w wodzie [mg/l]	prężność par [mmHg]
Woda	1,00	1,00	1,00	—	24
Powietrze	0,0011	0,0018	0,61	—	—
<i>n</i> -Oktan	0,70	0,51	—	0,7	7
Toluen	0,86	0,55	1,39	535	28
Benzen	0,88	0,60	1,32	1770	95
<i>o</i> -Xylen	0,88	0,81	1,11	175	7
TCE	1,46	0,55	2,39	1100	58
TCA	1,35	0,90	1,50	1500	123
PCE	1,61	0,84	1,73	~200	17

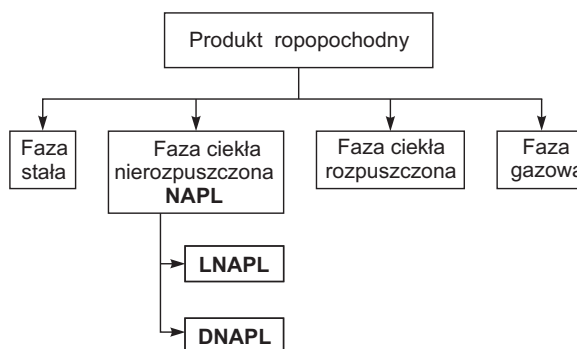
W polu zielonym — produkty o gęstości mniejszej od gęstości wody — LNAPL, w polu niebieskim — produkty o gęstości większej od gęstości wody — DNAPL.

zanieczyszczeń. Związki te najłatwiej ulegają degradacji i przejściom w fazę gazową. Zatem w starych zanieczyszczeniach obecne będą przede wszystkim frakcje ciężkie, lekkie zaś, jak np. BTEX, będą nieobecne lub też będą występować w ilościach śladowych (ADAMEK i in., 1994). W miarę wzrostu gęstości produktu ropopochodnego wzrasta jego lepkość i maleje mobilność (MAYER i HASSANIZADEH, 2005).

Wszystkie produkty ropopochodne różnią się właściwościami fizycznymi i chemicznymi (tabela 2.4 i 2.5), toksycznością, obecnością i zawartością wymienionych dodatków uszlachetniających oraz oddziaływaniem na środowisko.

### 2.3.1. Fazy występowania produktów ropopochodnych

Produkty ropopochodne, które dostają się do gruntu, ulegają rozdzielaniu na fazy: stałą, ciekłą nierozpuszczoną, ciekłą rozpuszczoną i gazową, bądź też stanowią kombinację kilku faz (CORAPCIOGLU i BAEHR, 1987; LUNDY i GOGEL, 1988; WIENBERG, 1988; BAI i in., 1996), (rys. 2.3).



Rys. 2.3. Fazy produktów ropopochodnych w ośrodku gruntowo-wodnym

**Faza stała** obejmująca takie substancje, jak asfalt i bituminy jest niemobilna i pozostaje w pobliżu miejsca wycieku (LUNDY i GOGEL, 1988; ADAMEK i in., 1994).

**Faza ciekła nierozpuszczona** może występować w postaci (LUNDY i GOGEL, 1988; LYMAN i in., 1992; ADAMEK i in., 1994; MALINA, 1999; SURYGALA, 2000):

- niemobilnych płynów rezydualnych zaadsorbowanych na powierzchni ziaren gruntu w strefie aeracji i wzniosu kapilarnego;
- niemobilnych płynów rezydualnych uwięzionych w strefie saturacji;
- mobilnych płynów (ciągła plama wolnych produktów naftowych) przemieszczających

się pod wpływem naturalnego pola hydrodynamicznego po powierzchni wód gruntowych.

Występowanie węglowodorów w poszczególnych postaciach zdeterminowane jest stopniem nasycenia przez nie wolnych przestrzeni w gruncie oraz rodzajem i uziarnieniem gruntu. Ciekłe węglowodory mogą również zachowywać się jak płyn zwilżający, pokrywając zarówno powierzchnie ziaren, jak i otoczkę wodną na ziarnach podczas migracji przez strefę aeracji i wzniosu kapilarnego.

**Rozpuszczona faza** węglowodorów występuje (LUNDY i GOGEL, 1988; ADAMEK i in., 1994):

- w infiltrującej wodzie w strefie aeracji;
- w rezydualnej otoczce wodnej pokrywającej powierzchnie ziaren mineralnych w strefie wzniosu kapilarnego oraz w strefie występowania wolnych węglowodorów;
- w wodach podziemnych w strefie saturacji.

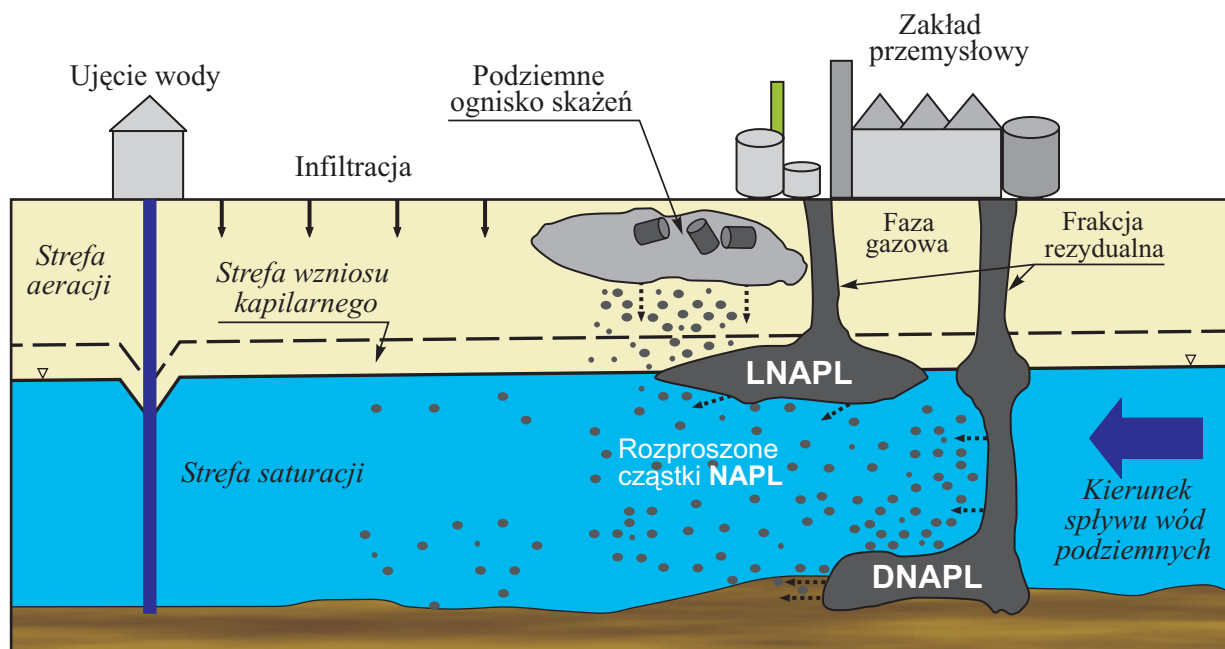
Zdolność przechodzenia produktów węglowodorowych z fazy ciekłej do fazy rozpuszczonej zależy od ich rozpuszczalności w wodzie. W miarę jak względne stężenie danego składnika w mieszaninie węglowodorów rośnie, stężenie i rozpuszczalność tego składnika w wodzie również ulegają zwiększeniu (ADAMEK i in., 1994).

**Faza gazowa** (pary węglowodorów) występuje głównie w pustych przestrzeniach strefy aeracji i jest traktowana jako mobilna. Pary mogą także występować jako pęcherzyki uwięzione w strefie wolnych węglowodorów oraz w podścielającej warstwie wodonośnej. Są wtedy stosunkowo mało mobilne, chociaż mogą rozpuszczać się w wodzie gruntowej lub też przedostawać się do powietrza gruntowego (ADAMEK i in., 1994; FAFAFA, 2007).

Z reguły stężenia związków węglowodorowych w fazie rozpuszczonej i w powietrzu gruntowym są bardzo małe, ale ze względu na wysoką toksyczność najczęściej przekraczają dopuszczalne normy. Zatem, z punktu widzenia zagrożenia środowiska naturalnego, istotne jest rozpoznanie i znajomość procesu ich migracji (PANKOW i CHERRY, 1996; MAYER i HASSANIZADEH, 2005).

### 2.3.2. Podział produktów ropopochodnych ze względu na gęstość

Produkty ropopochodne w literaturze określa się jako NAPL (ang. *Non-Aqueous Phase Li-*



Rys. 2.4. Źródła skażeń produktami ropopochodnymi i miejsca ich koncentracji (BEKINS i in., 2001; THIEM i SCHMIDT, 2007)

*quid*). Mogą być czyste chemicznie, czyli jednorodne, lub też mieszaninami różnych węglowodorów o różnych właściwościach chemicznych i fizycznych (tabela 2.4, 2.5), ale zawsze o bardzo niewielkiej rozpuszczalności w wodzie. Z uwagi na gęstość można je podzielić na dwie klasy (MALINA, 1998; RUBIN i in., 1998; FAFAFA i in., 2000, 2006; DROR, 2005; MAYER i HASSANIZADEH, 2005):

**LNAPL** (ang. *Light Non-Aqueous Phase Liquid*) — substancje o gęstości mniejszej od gęstości wody. Unoszą się na powierzchni wody podziemnej i mogą wraz z nią migrować na znaczne odległości (rys. 2.4). Migracja odbywa się w postaci ciągłej, jako przepływ dwufazowy w polu hydrodynamicznym z wyraźną segregacją grawitacyjną i zróżnicowanymi prędkościami fazowymi. Zalicza się do nich np.: benzynę, benzen, etylobenzen, toluen, ksylen, oktan.

**DNAPL** (ang. *Dense Non-Aqueous Phase Liquid*) — substancje o gęstości większej od gęstości wody. Pod wpływem sił grawitacyjnych przemieszczają się przez strefę aeracji i saturacji, aż do spągowych partii warstw wodonośnych, gdzie tworzą warstwę (rys. 2.4). Ich rozprzestrzenianie się horyzontalne jest bardzo ograniczone, odbywa się głównie przez rozpuszczanie i transport dyspersyjny. Przykładem są tu: trójkloroetylen (TCE), kwas trójklorooctowy (TCA), tetrachloroetylen (PCE).

## 2.4. Migracja węglowodorów w środowisku gruntowo-wodnym

Migracja zanieczyszczeń węglowodorowych NAPL może zachodzić w wyniku:

- pionowego przesączania przez strefę aeracji, w tym wzniosu kapilarnego;
- przesiąkania przez strefę saturacji;
- poziomego rozprzestrzeniania się na powierzchni zwierciadła wody podziemnej;
- dyfuzji lub w postaci fazy rozpuszczonej w warstwie wodonośnej (rys. 2.5 i 2.6);

jest szeroko opisywana w licznych publikacjach (DAM, 1967; DIETZ, 1971; SCHWILLE, 1984; CORAPCIOGLU i BAEHR, 1985, 1987; PINDER i ABRIOLA, 1986; GAWDZIK, 1996, 2008; MALINA, 1998; RUBIN i in., 1998; FAFAFA i in., 2000; DROR, 2005; MAYER i HASSANIZADEH, 2005).

Migracja jest przede wszystkim efektem działania sił grawitacji, kapilarnych, adsorpcji i dyspersji hydrodynamicznej, a także dyfuzji, prężności par oraz przewodnictwa hydraulicznego (DROR, 2005; FAFAFA, 2007) i dotyczą one w różnym stopniu poszczególnych faz węglowodorów (LYMAN i in., 1992; SCHÜTH i in., 2002; FAFAFA, 2007).

Parametrem charakteryzującym proces migracji produktu ropopochodnego w ośrodku gruntowo-wodnym jest jego mobilność względem wody  $\Gamma$ . A.S. MAYER i S.M. HASSANIZADEH (2005) definiują go jako:

$$\Gamma = \frac{\rho_{nw} / \mu_{nw}}{\rho_w / \mu_w}, \quad (2.1)$$

gdzie:

$\rho_{nw}$  — gęstość produktu ropopochodnego [kg/m<sup>3</sup>],

$\rho_w$  — gęstość wody [kg/m<sup>3</sup>],

$\mu_{nw}$  — lepkość dynamiczna produktu ropopochodnego [Pa·s],

$\mu_w$  — lepkość dynamiczna wody [Pa·s].

Im wartość  $\Gamma$  jest większa, tym produkt ropopochodny jest bardziej mobilny.

W strefie aeracji mogą być obecne: faza ciekła lżejsza od wody — LNAPL, frakcja zaadsorbowana przez materiał skalny — rezydualna, oraz faza gazowa, a w strefie saturacji: faza ciekła cięższa od wody — DNAPL, oraz faza rozpuszczona (CORAPCIOGLU i BAEHR, 1987; WIENBERG, 1988; DILLON, 1989; BAI i in., 1996; GAWDZIK, 1996; RUBIN i in., 1998; DROR, 2005; MAYER i HASSANIZADEH, 2005) — rys. 2.4. Rozkład ilościowy poszczególnych faz zależy od charakteru zanieczyszczeń oraz od lokalnych warunków hydrogeologicznych (MALINA, 1998). W strefie aeracji produkty ropopochodne ulegają biodegradacji aerobowej, a w strefie saturacji — biodegradacji anaerobowej (FETTER, 1999).

W glebach lekkich piaszczystych w trakcie pionowej migracji następuje szybkie, dość do-

kładne rozdzielenie się różnych frakcji produktu ropopochodnego.

**Przy bardzo małych wyciekach NAPL** całość produktu pozostaje w strefie aeracji. Cięższe frakcje, jak: asfalty, smoły, ciecze oleiste, gromadzą się na powierzchni gleby, lżejsze zaś — przesycają poziom próchniczny i zostają całkowicie zaabsorbowane w przestrzeniach porowych.

**Przy dużych i ciągłych wyciekach NAPL** frakcje LNAPL docierają do spągu strefy aeracji i jako produkt wolny tworzą pływające soczewki na powierzchni zwierciadła wód gruntowych (rys. 2.5).

Najszybciej docierają tu łatwo rozpuszczalne i najbardziej niebezpieczne węglowodory aromatyczne — benzen, etylobenzen, toluen i ksylen (BETX), a w następnej kolejności węglowodory alifatyczne. Według E.K. NYERA (1993) i J. VAN EYCKA (1997), 75% przypadków skażenia wód gruntowych to skażenia węglowodorami aromatycznymi.

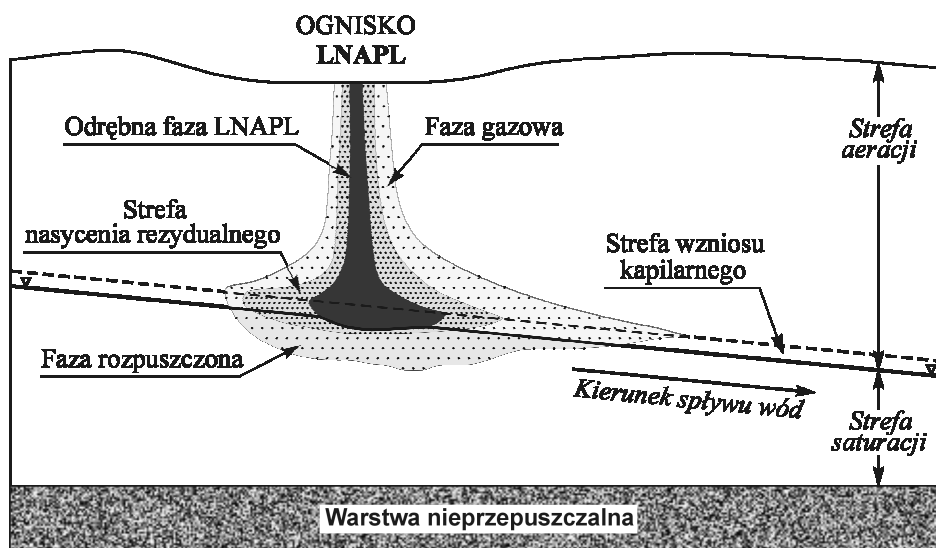
Frakcje DNAPL przesiąkają natomiast przez poziom próchniczny, strefę aeracji i docierają do spągu warstwy wodonośnej, gdzie także tworzą pływającą warstwę wolnego produktu (rys. 2.6), (THIEM i SCHMIDT, 2007).

W glebach ciężkich, o większej zdolności sorpcyjnej, wytworzonych z glin, ilów, utworów pylastych i torfów, rozdzielenie się zanieczysz-

czeń ropopochodnych zachodzi znacznie wolniej. Pierwszą przyczyną tego zjawiska jest sorpcja zanieczyszczeń przez minerały ilaste i substancję organiczną. Sorpcja wzrasta wraz z czasem zalegania zanieczyszczeń w glebie i przebiega intensywniej w glebach suchych. Drugą przyczyną jest niedobór tlenu. Wynika on z faktu, że gleby te są mniej przepuszczalne dla powietrza i wody, a mikroorganizmy potrzebują znacznych ilości tlenu do rozkładu substancji ropopochodnych, oraz że lepkość większości substancji ropopochodnych jest większa niż wody (BLUME, 1992).

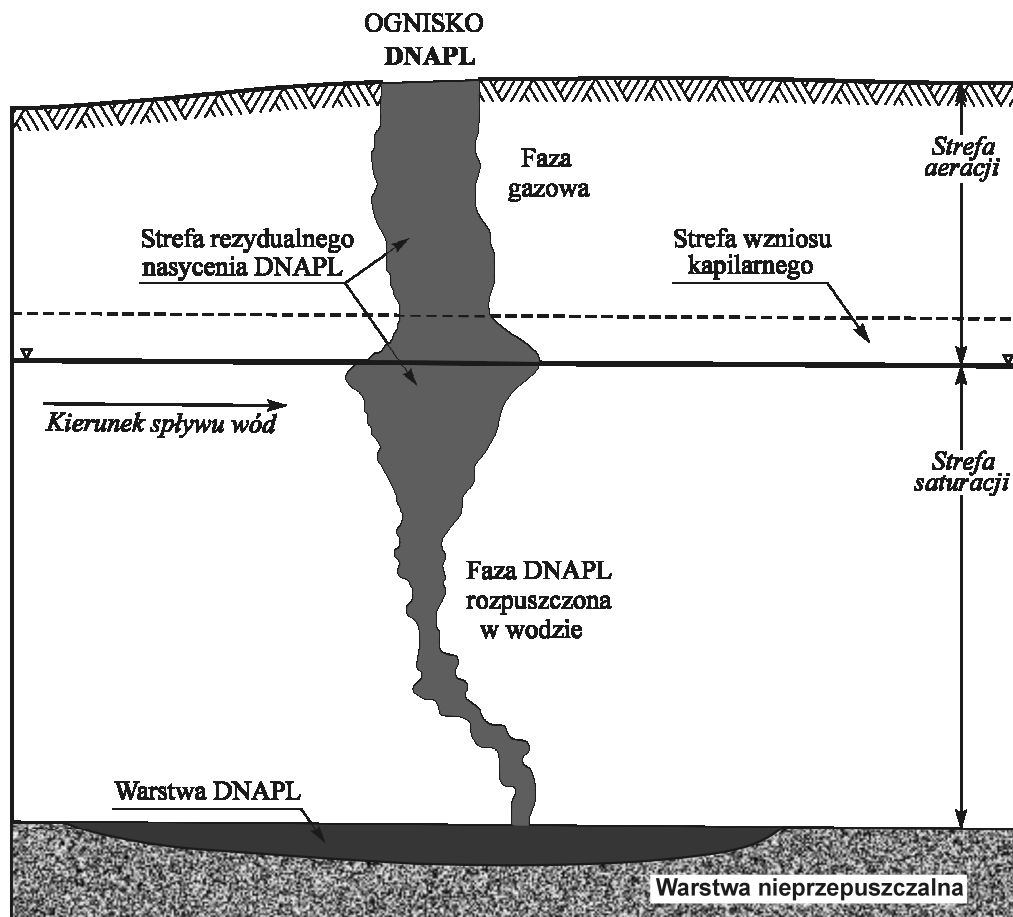
Bardzo ważną rolę w spowolnieniu, a nawet zatrzymaniu pionowej migracji zanieczyszczeń odgrywa poziom próchniczny gleby. Ma on dużą pojemność wodną i powietrzną, a zatem może zatrzymać stosunkowo duże ilości zanieczyszczeń. Z obserwacji terenowych oraz danych literaturowych wynika, że w przypadku znacznego nasycenia węglowodorami bogatsze w próchnicę poziomy, nawet o składzie piasków, mogą stać się niemal nieprzepuszczalne dla wody i powietrza (LUND i GUDEHUS, 1990; DRACHENBERG i GOETZ, 1995; LABIENIEC i in., 1996).

Pod wpływem działania węglowodorów frakcja ilasta, decydująca o przepuszczalności wodnej, częściowo się kurczy. Efekt ten jest inny dla poszczególnych minerałów ilastych i różnych węglowodorów (RUSIN-ŻOGAŁA, 2006). Z powo-



Rys. 2.5. Schemat migracji skażeń ropopochodnych LNAPL w strefie aeracji i saturacji (MALINA, 1998)





Rys. 2.6. Schemat migracji skażeń ropopochodnych DNAPL w strefie aeracji i saturacji (RUBIN i in., 1998)

du zmian przepuszczalności wodnej ilów i glin, będącej skutkiem działania węglowodorów, nie można zakładać, że uszczelnienie ilem czy gliną będzie wystarczające dla zabezpieczenia wód gruntowych przed penetracją związków ropopochodnych (HUBBERT, 1953; BLANK-HUBER i KÜHNE, 1995). Nie przeczy to jednak zasadzie, że mobilność produktów ropopochodnych w ośrodku gruntowym maleje w miarę wzrostu w nim zawartości minerałów ilastych. Dla większości węglowodorów zawodnione utwory ilaste i gliniaste są prawie nieprzepuszczalne, jednak w miarę ich wysychania i wraz ze wzrostem czasu oddziaływania na nie produktów ropopochodnych przepuszczalność wodna zaczyna w nich stopniowo wzrastać (LERCHE i THOMSEN, 1994).

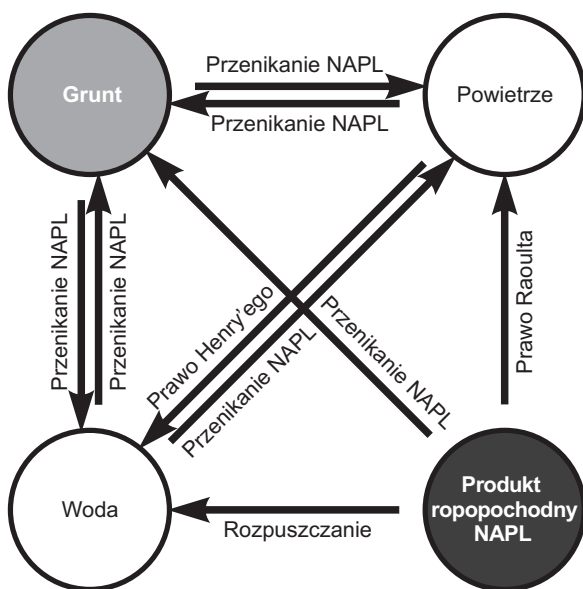
Obserwacje polowe pokazują, że substancje ropopochodne przez wiele lat mogą być obecne

w ośrodku gruntowym, stanowiąc długookresowe źródło zanieczyszczeń (THORN i AIKEN, 1998; BROHOLM i in., 2000; LOEHR i in., 2000). Trwałość substancji ropopochodnych w ośrodku gruntowo-wodnym zależy od ich składu i stężenia, a także od właściwości tego ośrodka i warunków klimatycznych. W klimacie gorącym i wilgotnym następuje ich szybki rozkład biologiczny, w klimacie zimnym zaś proces ten jest o wiele wolniejszy. W warunkach klimatu umiarkowanego latem przeważa rozkład biologiczny, a zimą — rozproszenie z migracją wody w głąb profilu i rozproszenie lateralne ze spływem przypowierzchniowym (SURYGAŁA, 2000).

Badania wykazują, że po odcięciu źródła zanieczyszczeń proces samooczyszczania z produktów ropopochodnych może trwać nawet ok. 200 lat (CAIN, 1991; GAWDZIK, 1996).

### 2.4.1. Migracja w strefie aeracji i wzniosu kapilarnego

W trakcie migracji produkty NAPL oddziałują z 3 fazami ośrodka gruntowo-wodnego: stałą (gruntem), ciekłą (wodą) i gazową (powietrzem). Dochodzi do wzajemnego przenikania składników węglowodorowych między tymi fazami (rys. 2.7).



Rys. 2.7. Czterofazowy schemat kinetyczny relacji między produktem ropopochodnym NAPL a poszczególnymi fazami ośrodka gruntowo-wodnego w strefie aeracji (DROR, 2005)

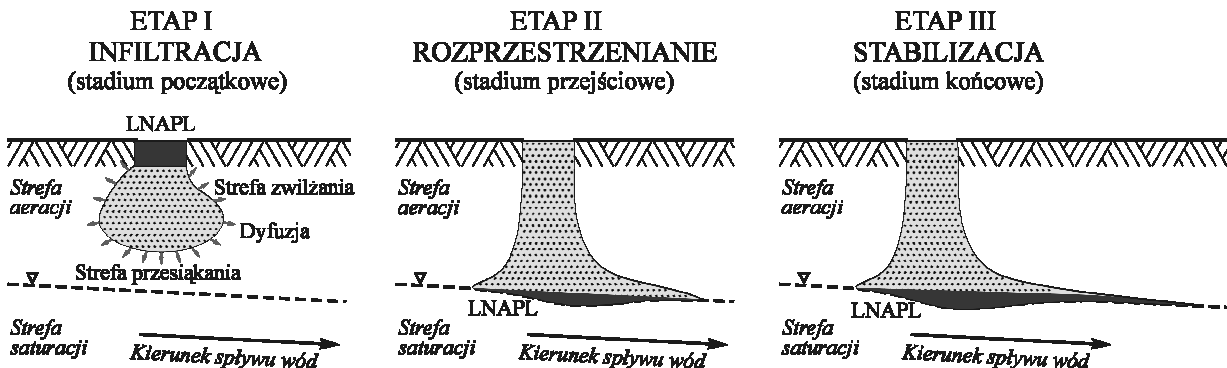
Produkt ropopochodny, przenikając w grunt, stopniowo wypełnia przestrzeń porową. Zgromadzona w porach substancja NAPL może następnie rozpuszczać się w wodzie gruntowej, a wskutek parowania, zgodnie z prawem Raoult'a, przenikać do powietrza gruntowego (DROR, 2005).

Rozpuszczone w wodzie produkty NAPL mogą być zarówno adsorbowane przez ziarna mineralne, jak i wskutek parowania mogą przenikać do powietrza gruntowego. Obecne w powietrzu gruntowym mogą być adsorbowane przez ziarna mineralne, a także absorbowane do wody gruntowej, zgodnie z prawem Henry'ego (DROR, 2005; MAYER i HASSANIZADEH, 2005).

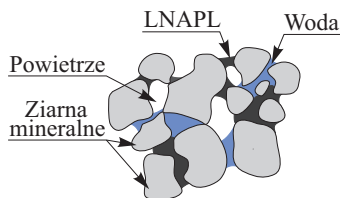
Transport substancji ropopochodnej LNAPL w strefie aeracji i wzniosu kapilarnego może odbywać się dyfuzyjnie przez pionowe przesączanie i poziome rozprzestrzenianie się na powierzchni zwierciadła wody podziemnej. Rozprzestrzenianie to zachodzi w trzech etapach (rys. 2.4 i 2.8).

W I etapie migracja pionowa wolnego produktu ropopochodnego związana jest z działaniem siły grawitacji i sił kapilarnych. Ze względu na małą różnicę gęstości między wodą a LNAPL z przestrzeni porowej wypychane jest przede wszystkim powietrze gruntowe, a jego miejsce zajmują węglowodory (rys. 2.9).

Część LNAPL ulega także sorpcji na ziarnach gruntu (DROR, 2005; MARTINHO i in., 2006). Tworzy się tzw. strefa zwilżania (rys. 2.8). Jednocześnie część LNAPL odparowując tworzy fazę gazową dyfundującą do gruntu. Nasycenie ośrodka LNAPL maleje w kierunku granic stre-



Rys. 2.8. Etapy migracji LNAPL w strefie aeracji (MALINA, 1998)



**Rys. 2.9.** Skażenie produktem ropopochodnym w strefie aeracji — ośrodek czterofazowy: grunt — woda — powietrze — LNAPL (HULING i WEAVER, 1991)

fy zwilżania, gdzie dominują siły kapilarne. W ośrodku bardzo dobrze przepuszczalnym, o współczynniku filtracji  $k_f > 10^{-4}$  m/s (tabela 2.6), dominuje infiltracja pionowa.

puszczalną, warstwę nasyconą wodą (rys. 2.8) lub gdy jego koncentracja spada poniżej pewnej wartości granicznej. Wartość ta zależy od gęstości i dla oleju napędowego wynosi 1%, a dla benzyny 4% (GAWDZIK, 1996). Osiągnięty zostaje wówczas stan nasycenia rezydualnego (stan równowagi). LNAPL zostaje unieruchomiona przez siły kapilarne i pozostaje w gruncie w formie zaabsorbowanej (MERCER i COHEN, 1990; MALINA, 1998; MARCAK, 2001; FAFAARA i in., 2006).

O tym, czy infiltrujące zanieczyszczenie dotrze do zwierciadła wody podziemnej, decyduje przede wszystkim objętość rozlanego produktu

**Tabela 2.6. Wartości współczynnika filtracji  $k_f$  i właściwości filtracyjne różnych ośrodków gruntowo-skalnych** (PAZDRO, 1977)

Współczynnik filtracji $k_f$ [m/s]	Charakter filtracji	Przykłady ośrodków
$> 10^{-3}$	bardzo dobra	rumosze, żwiry, żwiry piaszczyste, piaski grubo- i równoziarniste, skały masywne z bardzo gęstą siecią drobnych szczelin
$10^{-3}—10^{-4}$	dobra	piaski grubo-, różno- i średnioziarniste, słabo spojone gruboziarniste piaskowce, skały masywne z gęstą siecią szczelin
$10^{-4}—10^{-5}$	średnia	piaski drobnoziarniste, równoziarniste, lessy
$10^{-5}—10^{-6}$	słaba	piaski pylaste, piaski gliniaste, mułki, piaskowce, skały masywne z rzadką siecią drobnych spękań
$10^{-6}—10^{-8}$	półprzepuszczalna	gliny, namuły, mułowce, ropy piaszczyste
$< 10^{-8}$	nieprzepuszczalna	ropy, ropy, zwarte gliny ilaste, margle ilaste, skały masywne niespękane

W trakcie ruchu pionowego, wskutek działania sił przyciągania międzycząsteczkowego i występujących niejednorodności w budowie geologicznej (zmiana wartości współczynnika porowatości  $n$  i przepuszczalności  $K_w$ ), część produktu LNAPL zostaje zaadsorbowana jako rezydium na powierzchni ziaren mineralnych i zaczyna migrować poziomo, aż do osiągnięcia nasycenia rezydualnego (stan równowagi) lub punktu drenażu. W takim przypadku migracji poziomej towarzyszy powstanie charakterystycznych języków bocznych, plama zanieczyszczeń rozszerza się, a głębokość może się zmniejszyć. Prędkość migracji poziomej nigdy jednak nie osiąga prędkości ruchu w pionie ani takiego zasięgu (GAWDZIK, 1996).

Przepływ pionowy zanieczyszczenia zanika — **etap II**, jeśli napotka ono warstwę nieprze-

oraz głębokość do zwierciadła, powierzchnia przesączania, litologia i zdolność retencyjna ośrodka.

W przypadku ośrodka porowatego maksymalną głębokość przesączania  $h_{LNAPL}$  [m] można wyznaczyć ze wzoru (DE PASTROVICH i in., 1979):

$$h_{LNAPL} = \frac{V_{PR} \cdot 1000}{A_i \cdot RC \cdot k_{lep}}, \quad (2.2)$$

gdzie:

$V_{PR}$  — objętość przesączających się zanieczyszczeń [m<sup>3</sup>];

$A_i$  — powierzchnia przesączania [m<sup>2</sup>];

$RC$  — pojemność retencyjna ośrodka [dm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>] zależna od frakcji gruntu (tabela 2.7);

$k_{lep}$  — poprawka uwzględniająca lepkość; dla produktów o niskiej lepkości, jak benzyna,  $k_{lep} = 0,5$ , w przypadku olejów napędowych  $k_{lep} = 2$ .



Tabela 2.7. **Pojemność retencyjna ośrodka  $RC$  dla wybranych frakcji gruntu** (FUSSEL i in., 1981; BROST i DE VAULL, 2000)

Frakcja gruntu	$RC$ [ $\text{dm}^3 \cdot \text{m}^3$ ]
Otoczaki, gruby żwir	5
Żwir, piasek gruboziarnisty	8
Piaski grubo- i średnioziarniste	15
Piaski średnio- i drobnoziarniste	25
Piaski drobnoziarniste, iły	40

Dolną granicą migracji produktów węglowodorowych LNAPL jest zawsze powierzchnia zwierciadła wód gruntowych.

Model pionowej migracji zanieczyszczeń ropopochodnych w I i II etapie w strefie aeracji zazwyczaj opisywany jest równaniem Richardsa (FAFARA i in., 2000):

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\nabla \cdot K_w \text{grad}(\psi) + f(r, t), \quad (2.3)$$

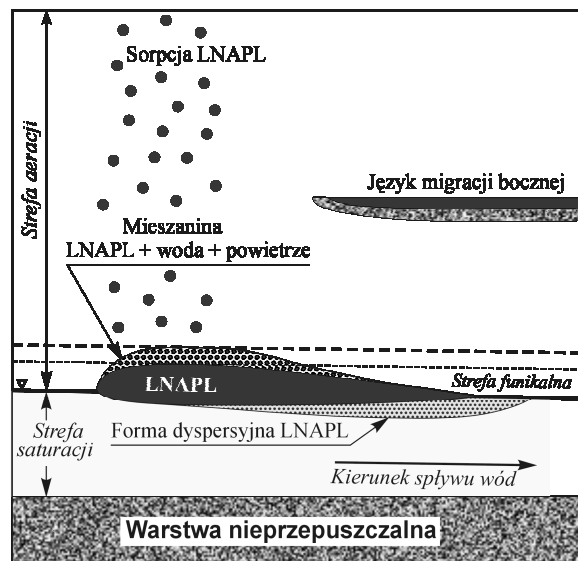
gdzie:

- $w$  — wilgotność względna ośrodka [%],
- $t$  — czas [s],
- $K_w$  — współczynnik przepuszczalności [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ],
- $\psi$  — potencjał wodny gruntu [ $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ ],
- $f(r, t)$  — funkcja źródła.

W etapie III, gdy objętość infiltrującego produktu LNAPL jest większa od pojemności retencyjnej strefy aeracji, węglowodory po osiągnięciu stropu warstwy wodonośnej początkowo migrują zarówno pionowo, jak i poziomo w stopniu zależnym od ciśnienia (rys. 2.8). Pod wpływem siły nacisku, wywołanej masą zanieczyszczenia, dochodzi najpierw do charakterystycznego ugięcia zwierciadła wody gruntowej, a następnie zaczyna dominować migracja pozioma. Węglowodory, które wcześniej zostały wtłoczone pod powierzchnię zwierciadła, zaczynają przemieszczać się ku jego powierzchni. Pozioma migracja LNAPL przebiega już tylko w strefie funikalnej na powierzchni wody gruntowej, zgodnie z kierunkiem i prędkością jej przepływu. Tworzy się strefa przepływu zanieczyszczenia o miąższości równej strefie funikalnej.

Przepływ zanieczyszczeń w początkowej fazie tworzenia się warstwy LNAPL na po-

wierzchni zwierciadła wód podziemnych jest stabilnym modelem dwufazowym, płasko-równoległym, z segregacją grawitacyjną i zróżnicowaną prędkością faz (LERCHE i THOMSEN, 1994) — rys. 2.10. W opisie migracji zanieczyszczeń ropopochodnych w formie plamy ciągłej korzysta się z elementów teorii przepływów wielofazowych dla ośrodków porowych.



Rys. 2.10. Dwufazowy przepływ LNAPL (HINCHEE i REISINGER, 1987)

Szybkość rozprzestrzeniania się LNAPL na powierzchni zwierciadła wody jest zmienna w czasie i może być ustalona na podstawie modelu fizycznego i matematycznego (MALINA, 1998), a maksymalne rozprzestrzenienie się  $S$  można w przybliżeniu wyznaczyć z zależności (DE PASTROVICH i in., 1979):

$$S = \frac{1000 \cdot V_{PR} - A_i \cdot RC \cdot h_a \cdot k_{lep}}{V_{LNAPL}}, \quad (2.4)$$

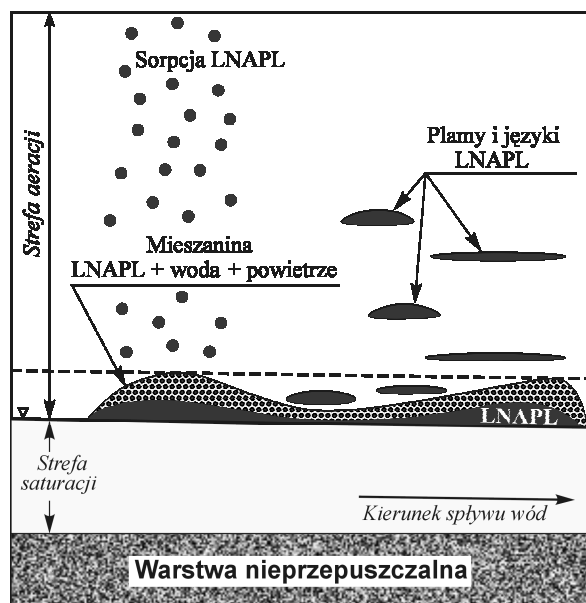
gdzie:

- $h_a$  — miąższość strefy aeracji [m],
- $V_{LNAPL}$  — objętość LNAPL na jednostkę powierzchni strefy aeracji bezpośrednio powyżej wzniosu kapilarnego [ $\text{dm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ ].

Zmiany położenia zwierciadła wody, spowodowane np. wahaniami sezonowymi lub eksploatacją, mogą doprowadzać do penetracji LNAPL poniżej tego zwierciadła. Część LNAPL może

wtedy ulec adsorpcji, zwiększając tym samym stężenie rezydualne w warstwie wodonośnej, lub też zostać uwieczniona w postaci soczewek. Będąc w bezpośrednim kontakcie z wodą, jest wtedy wolno, ale ciągle rozpuszczana, w wyniku czego warstwa wodonośna ulega organicznemu zanieczyszczeniu (THIEM i SCHMIDT, 2007). Efektem tego jest stopniowe zmniejszanie się objętości LNAPL, a lepiej rozpuszczalne składniki, np. BTEX, mogą migrować z wodą podziemną (MALINA, 1998).

W dłuższym okresie (kilkuletnim) oraz wskutek anizotropii przepuszczalności i porowatości przepływ ze stabilnego staje się niestabilny. Powoduje to tworzenie się w gruncie charakterystycznych plam i języków LNAPL o rozkładzie losowym (rys. 2.11).



Rys. 2.11. Niestabilny przepływ LNAPL — tworzenie się plam i języków (HINCHEE i REISINGER, 1987)

Migracja pozioma zanika z chwilą osiągnięcia resztkowego, rezydualnego stanu nasycenia (HINCHEE i REISINGER, 1987; FAFARA i in., 2006), który zależy od przepuszczalności i porowatości efektywnej (MERCER i COHEN, 1990).

Szacuje się, że w strefie aeracji w 1 kg piasku drobno- i średnioziarnistego o przeciętnej wilgotności zatrzymanych może być 24—44 g substancji węglowodorowych (MALINA i in., 1993). J.L. WILSON i in. (1988) na podstawie badań laboratoryjnych określają w przybliżeniu, że w fazie rezydualnej może pozostać do 9% NAPL na jednostkę objętości gruntu.

Według J. GAWDZIKA (1996), stężenie węglowodorów w ośrodku gruntowym zależy od współczynnika filtracji (tabela 2.6). W przypadku bardzo wysokiego współczynnika filtracji (rzędu  $10^{-2}$  m/s) 1 m<sup>3</sup> gruntu może zatrzymać 3—5 l węglowodorów, a przy niskim (rzędu  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  m/s) 30—50 l.

Stężenie węglowodorów rezydualnych w strefie aeracji wiąże się także z rodzajem produktów naftowych i rodzajem gruntów (API, 1989; SOLECKI i MACUDA, 2004), co przedstawiono w tabeli 2.8.

Szybkość migracji LNAPL w ośrodku gruntowo-wodnym jest bardzo zróżnicowana i zależy zarówno od właściwości fizyczno-chemicznych produktu ropopochodnego, struktury ośrodka, jak i tempa oraz objętości samego wycieku (ADAMEK i in., 1994; MALINA, 1998; TWARDOWSKI, 2006). Obecna w przestrzeni porowej woda oraz adsorpcja mogą opóźniać ruch LNAPL, co należy uwzględnić, wyznaczając prędkość migracji  $v_m$  (MALINA, 1998):

Tabela 2.8. Zawartości ciekłych węglowodorów zaadsorbowanych w gruntach strefy aeracji (API, 1989)

Rodzaj gruntu	Benzyny		Destylaty cięższe		Oleje opałowe	
	[l/m <sup>3</sup> ]	[mg/kg] <sup>a)</sup>	[l/m <sup>3</sup> ]	[mg/kg] <sup>a)</sup>	[l/m <sup>3</sup> ]	[mg/kg] <sup>a)</sup>
Żwir	2,5	950,0	5,0	2 200,0	10,0	4 800,0
Piasek gruboziarnisty	7,5	2 800,0	15,0	6 500,0	30,0	15 000,0
Piasek drobnoziarnisty	20,0	7 500,0	40,0	17 000,0	80,0	39 000,0

<sup>a)</sup> zakładana gęstość dla gruntu 1,85 g/cm<sup>3</sup>, węglowodorów: 0,7 g/cm<sup>3</sup> — benzyny, 0,8 g/cm<sup>3</sup> — destylaty cięższe i 0,9 g/cm<sup>3</sup> — oleje opałowe.

$$v_m = \frac{q_{LNAPL}}{n_e \cdot R_a}, \quad (2.5)$$

gdzie:

- $v_m$  — prędkość migracji LNAPL [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ];  
 $q_{LNAPL}$  — strumień objętościowy produktu wolnego [ $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ];  
 $n_e$  — porowatość efektywna;  
 $R_a$  — współczynnik opóźnienia migracji; uwzględnia wpływ wilgotności i sorpcji; rośnie zarówno ze wzrostem wilgotności, jak i zawartości materiału organicznego (MALINA, 1996).

Czas osiągnięcia maksymalnej głębokości przesączania  $h_{LNAPL_{\max}}$  lub zwierciadła wody podziemnej (migracja pionowa) albo czas, po którym LNAPL dotrze do ujęcia wody (migracja pozioma na zwierciadle wody), można obliczyć ze wzorów (MALINA, 1998):

$$t_h = \frac{h_{LNAPL_{\max}}}{v_{m(h)}} \text{ oraz } t_L = \frac{L}{v_{m(L)}}, \quad (2.6)$$

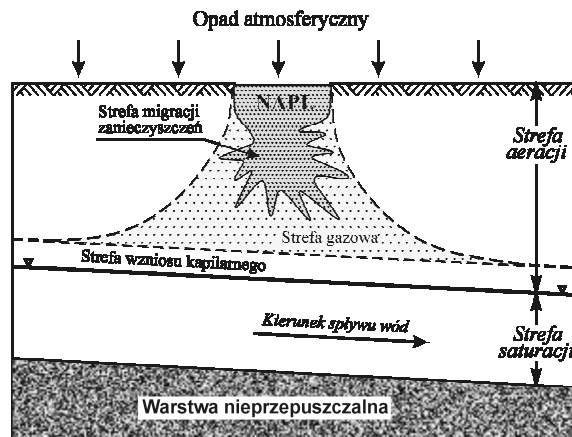
gdzie:

- $L$  — odległość od skażenia do ujęcia wody [m],  
 $t_h, t_L$  — odpowiednio czas infiltracji i przepływu lateralnego [s],  
 $v_{m(h)}, v_{m(L)}$  — odpowiednio składowa pionowa i pozioma prędkości migracji [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ].

Według M. RUSIN-ŻOGAŁY (2006), ten sam produkt może migrować 10–20 razy szybciej, jeżeli napotka utwory o odpowiednio wysokim współczynniku filtracji (tabela 2.6). Proces migracji może być przyspieszony przez wody opadowe i roztopowe.

J.H. SCHÖN (1996) wskazuje, że szybkie przesączanie zanieczyszczeń w głąb profilu zachodzi przede wszystkim w gruntach piaszczystych i suchych, a ze wzrostem wilgotności sukcesywnie maleje. Przepuszczalność wodna piasków zanieczyszczonych dużymi ilościami produktów ropopochodnych może zmaleć nawet do zera (LUND i GUDEHUS, 1990; DRACHENBERG i GOETZ, 1995). Substancje o niskiej lepkości zawsze infiltrują szybciej i głębiej niż frakcje o większej lepkości (MALINA, 1998).

**Faza gazowa produktu NAPL** powstaje w wyniku odparowania ze strefy nasycenia rezydualnego przede wszystkim węglowodorów o najwyższej lotności. Wokół ogniska skażenia zawsze tworzy się otoczka gazowa (rys. 2.12),



Rys. 2.12. Migracja węglowodorów o wysokiej lotności w strefie aeracji (FAFARA i in., 2000)

w której stężenie składników lotnych zmniejsza się w kierunku pionowym.

Pary węglowodorów mogą powstawać także w strefie wzniosu kapilarnego z wolnej fazy NAPL oraz w strefie saturacji z fazy rozpuszczonej.

O intensywności uwalniania fazy gazowej z substancji NAPL decydują prężność par jej składników oraz temperatura. Pary lotnych składników, z uwagi na wysoką gęstość, mają tendencję do opadania i rozprzestrzeniania się wzdłuż strefy wzniosu kapilarnego.

O rozprzestrzenianiu się par węglowodorów decydują właściwości chemiczne i fizyczne produktu NAPL oraz parametry hydrogeologiczne ośrodka gruntowo-wodnego. Produkty gazowe migrując, wykorzystują przede wszystkim puste przestrzenie wzdłuż magistrali przesyłowych, kolektorów ściekowych, studzienek i innych budowli, jak i przestrzenie porowo-szczelinowe gruntu. Jako cięższe od powietrza pozostają w wymienionych elementach infrastruktury, stwarzając zagrożenie wybuchem.

Migracja frakcji gazowych odbywa się głównie przez dyfuzję wskutek gradientu ciśnień cząsteczkowych  $\partial p / \partial s_s$  albo stężeń  $\partial C_p / \partial s_s$  w kierunku przepływu  $s_s$  (JURY, 1986; DILLON, 1989; LITTLE i in., 1992; BATTERMAN i in., 1995; MALINA, 1998; FAFARA i in., 2000) i określana jest I prawem Ficka, które można przedstawić jako:

$$q_{VOC} = -D_p^* \cdot \frac{\partial C_p}{\partial s_s}, \quad (2.7)$$

gdzie:

$q_{VOC}$  — gęstość strumienia dyfuzji [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ];

$C_p$  — stężenie par węglowodorów w powietrzu gruntowym w warunkach równowagi z fazą wolną NAPL [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ];

$D_p^*$  — efektywny współczynnik dyfuzji molekularnej w powietrzu porowym [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]; dla różnych stopni wilgotności wyliczany jest ze wzoru Millingtona (BATTERMAN i in., 1995):

$$D_p^* = D_p \cdot \theta_p^{10/3} \cdot n^{-2}, \quad (2.8)$$

gdzie:

$D_p$  — współczynnik dyfuzji molekularnej w powietrzu (wolnym) [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],

$n$  — współczynnik porowatości,

$\theta_p$  — porowatość odniesiona do porów wypełnionych powietrzem.

Dyfuzji jednego składnika zawsze towarzyszy dyfuzja innego w kierunku przeciwnym. Stężenie par węglowodorów w powietrzu gruntowym w warunkach równowagi z fazą wolną NAPL —  $C_p$ , opisuje równanie Boyle’a—Gay-Lussaca (MALINA, 1998):

$$C_p = \frac{p_{cz} \cdot M}{R_g \cdot T}, \quad (2.9)$$

a stężenie par węglowodorów w powietrzu gruntowym w warunkach równowagi z fazą rozpuszczoną NAPL —  $C_p'$ , określa zależność (MALINA, 1998):

$$C_p' = \frac{C_w}{S_w} \cdot C_p, \quad (2.10)$$

gdzie:

$p_{cz}$  — ciśnienie cząsteczkowe [ $\text{Nm}^{-2}$ ],

$M$  — ciężar cząsteczkowy [ $\text{kgmol}^{-1}$ ],

$R_g$  — stała gazowa [ $\text{Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ],

$T$  — temperatura [K],

$C_w$  — stężenie par węglowodorów w wodzie [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ],

$S_w$  — rozpuszczalność par węglowodorów w wodzie [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ].

Koncentracja par węglowodorów w porach gruntu zależy od wielu czynników, z których najistotniejsze to (ADAMEK i KRAWIEC, 1993):

- ilość i rodzaj substancji zanieczyszczającej;
- przepuszczalność gruntu w strefie aeracji;
- głębokość do zwierciadła wód gruntowych;
- warunki atmosferyczne.

Lotne składniki produktów ropopochodnych sukcesywnie, z upływem czasu, odparowują. Z. FAFAARA i in. (2000) uważają, że odparowanie ma znaczenie zarówno korzystne, składniki lotne bowiem mają szansę przedostać się do atmosfery, jak i niekorzystne, bo gromadząc się w przestrzeniach porowych mają kontakt z infiltrującą wodą i mogą zanieczyścić duże powierzchnie wód podziemnych.

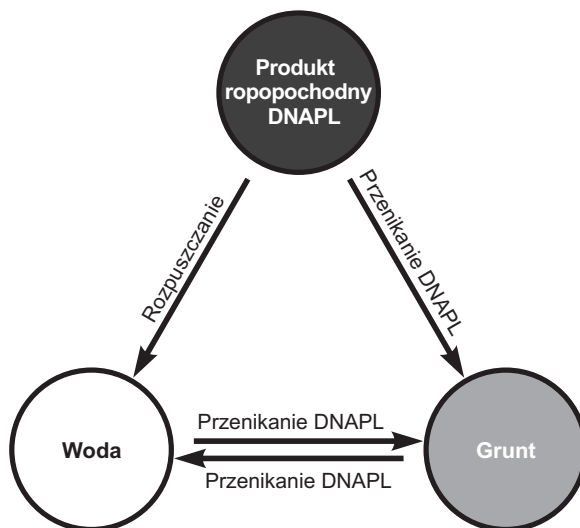
## 2.4.2. Migracja w strefie saturacji

Substancja ropopochodna w strefie saturacji może występować jako faza rozpuszczona:

- z wolnego produktu NAPL podczas infiltracji z wodą opadową;
- z wolnego produktu LNAPL, głównie podczas poziomej migracji po stropie warstwy wodonośnej w strefie wzniosu kapilarnego;
- z wolnego produktu DNAPL podczas migracji przez strefę saturacji;

a także jako produkt wolny DNAPL.

W trakcie migracji produkty węglowodorowe DNAPL oddziałują tylko z fazą stałą i ciekłą ośrodka gruntowo-wodnego (rys. 2.13).



**Rys. 2.13.** Trójfazowy schemat kinetyczny relacji między produktem ropopochodnym DNAPL a fazą stałą i ciekłą ośrodka gruntowo-wodnego w strefie saturacji (HULING i WEAVER, 1991)

Relacje, jakie zachodzą między fazami, zależą od (DROR, 2005; MAYER i HASSANIZADEH, 2005):

- właściwości substancji NAPL: gęstości, lepkości, prężności par, rozpuszczalności, napięcia powierzchniowego, zwilżalności oraz składu chemicznego;
- gradientów ciśnienia dla poszczególnych składników obecnych w przestrzeni międzyporowej;
- parametrów ośrodka gruntowego: porowatości, wodoprzepuszczalności, składu granulometrycznego i mineralnego oraz wilgotności.

Procesy przebiegające w trakcie tych relacji są odpowiedzialne za zmiany w składzie chemicznym i właściwościach migrującego produktu NAPL oraz, w dużym stopniu, za szybkość migracji.

Stężenie rozpuszczonych związków węglowodorowych w wodzie podziemnej zależy od wielu czynników, głównie zaś od: stężenia węglowodorów rezydualnych, przepuszczalności gruntu oraz głębokości do zwierciadła wody podziemnej i prędkości jej przepływu.

#### Migracja frakcji rozpuszczonych NAPL

w wodzie podziemnej odbywa się zgodnie z mechanizmami przepływu i może być opisana równaniami ruchu wód podziemnych. Procesami odpowiedzialnymi za transport rozpuszczonych węglowodorów, ich rozkład i przemiany są (RAATS, 1984; CAMPBELL, 1985; STRACK, 1989; MCCARTY i in., 1992; ADAMEK i in., 1994; CHEN i WAGENET, 1995; MALINA, 1996, 1997, 1998):

- adwekcja — transport substancji rozpuszczonych, wywołany różnicą ciśnień hydraulicznych; zależy od przepuszczalności gruntu;
- dyspersja hydrodynamiczna — rozchodzenie się substancji rozpuszczonej w wodzie podziemnej zachodzi wskutek rozpraszania tej substancji podczas przepływu cieczy, anizotropii ośrodka skalnego i jest wyrazem różnic prędkości wody w kanalikach tego ośrodka ([www.psh.gov.pl](http://www.psh.gov.pl));
- sorpcja — pochłanianie substancji ropopochodnej przez wodę podziemną i szkielet skalny;
- transformacja — przemiany chemiczne lub biochemiczne;

— dyfuzja — samorzutne rozprzestrzenianie się cząsteczek substancji rozpuszczonych w przestrzeni makro- i mikroporowej szkieletu skalnego.

Na zmianę stężenia składników NAPL w wodzie podziemnej ma wpływ przede wszystkim sorpcja. Uwzględniając dyfuzję i dyspersję hydrodynamiczną, zmianę stężenia  $\partial C_w / \partial t$  można wyznaczyć z zależności (APPELO i POSTMA, 1993):

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = -v \cdot \frac{\partial C_w}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2}, \quad (2.11)$$

gdzie:

$v$  — średnia prędkość liniowa wody podziemnej [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ],

$D_L$  — podłużny współczynnik dyspersji hydrodynamicznej [ $\text{m}^2/\text{s}$ ].

Ilość zanieczyszczeń NAPL zaadsorbowanych przez grunt w stosunku do ich stężenia w wodzie określa prawo Henry'ego (MALINA, 1998):

$$\frac{C_g}{C_w} = K_d \quad (2.12)$$

gdzie:

$C_g$  — stężenie zanieczyszczeń NAPL w gruncie [ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ],

$K_d$  — stała podziału NAPL między wodą a szkieletem skalnym, tj. stosunek masy zanieczyszczenia na jednostkę masy materiału skalnego do jego stężenia w wodzie [ $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ].

Poszczególne składniki NAPL rozpuszczone w wodzie, ulegając adsorpcji na szkielecie skalnym warstwy wodonośnej, opóźniają szybkość migracji fazy rozpuszczonej. Proces ten można opisać równaniem opóźnienia (FREEZE i CHERRY, 1979):

$$\frac{v}{v_m} = 1 + \frac{\rho_s \cdot K_d}{n} = R_a, \quad (2.13)$$

gdzie:

$v_m$  — prędkość migracji zanieczyszczeń [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ],

$\rho_s$  — gęstość materiału skalnego w strefie saturacji [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ],

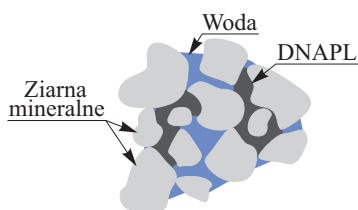
$R_a$  — współczynnik opóźnienia,

$n$  — współczynnik porowatości.

**Migracja wolnego produktu DNAPL** przebiega zgodnie z modelem frójfazowym (rys. 2.13) i zależy przede wszystkim od charakteru



zawodnionego ośrodka oraz charakterystyki samego DNAPL. Wolny produkt DNAPL pod wpływem siły grawitacji przemieszcza się pionowo, zgodnie z mechanizmami, jakie zachodzą w strefie aeracji, a z uwagi na wyższą gęstość od wody ( $> 1,0$ ) sukcesywnie wypycha ją z przestrzeni porowej. Przy niewielkim dopływie DNAPL pozostaje zaadsorbowana w przestrzeni porowej strefy saturacji jako nie-mobilna faza rezydualna (rys. 2.14).



**Rys. 2.14.** Skazenie produktem ropopochodnym w strefie saturacji — model trójfazowy: grunt — woda — DNAPL (HULING i WEAVER, 1991)

J.L. WILSON i in. (1988), a także W.A. SAUCK (2000) na podstawie badań laboratoryjnych szacują, że w strefie saturacji w fazie rezydualnej może pozostać do 29% NAPL na jednostkę objętości gruntu.

Przy większym dopływie DNAPL początkowo migruje pionowo, do momentu, w którym napotka warstwę nieprzepuszczalną lub o bardzo małej przepuszczalności, a następnie rozpoczyna migrację poziomą. Przewodność hydrauliczna pionowa jest rzędu 0,1—0,2 przewodności poziomej (BOWER, 1978). Można się zatem spodziewać, że rozlany na spągu warstwy wodonośnej produkt DNAPL ma duży potencjał do migracji poziomej.

Produkty DNAPL najczęściej gromadzą się we wklęsłościach spągu warstwy wodonośnej, ale obserwowane są także na powierzchniach soczewek, np. glin, które powodują przerywanie jego migracji pionowej.

Migracja pozioma jest uwarunkowana morfologią stropu warstwy nieprzepuszczalnej i nie zależy od kierunku spływu wód podziemnych. Znajomość kierunku nachylenia warstwy nieprzepuszczalnej pozwala wyznaczyć kierunek poziomej migracji płynnego DNAPL (HULING i WEAVER, 1991).

## 2.5. Bioremediacja produktów ropopochodnych

Proces usuwania skażeń ze środowiska naturalnego lub ograniczania ich toksyczności metodami biologicznymi nazywany jest bioremediacją. W procesie bioremediacji wykorzystywane są mikroorganizmy, enzymy, stymulatory wzrostu oraz niektóre gatunki roślin.

Zdolność do biodegradacji węglowodorów mają głównie bakterie, które stanowią 0,13—50% ogólnej liczby heterotroficznych mikroorganizmów glebowych, oraz grzyby 6—82% (LEAHY i COLWELL, 1990). Według D. WOLICKIEJ i A. SUSZEK (2008), żaden pojedynczy gatunek mikroorganizmów, nawet ten zmodyfikowany genetycznie, nie potrafi jednak rozłożyć wszystkich składników obecnych w ropie lub jej produktach. Niewiele jest też organizmów, które mogą rozłożyć kilka węglowodorów jednocześnie (KORDA i in., 1997; NIELSEN i in., 2006). Proces bioremediacji jest więc procesem skomplikowanym i wieloetapowym. Aby był efektywny i wydajny, wskazana jest różnorodność gatunkowa drobnoustrojów, ale z wykluczeniem mikroorganizmów chorobotwórczych (ZHANG i MILLER, 1992; SIKKEMA i in., 1995).

W procesie bioremediacji mikroorganizmy wykorzystują zanieczyszczenia węglowodorowe jako jedyne źródło węgla i przeprowadzając reakcje utleniania i redukcji, produkują energię niezbędną do przeżycia (McKENNA i KALLIO, 1965). Reakcje redoks odbywają się za pomocą enzymów i polegają na przeniesieniu elektronów z cząsteczek donorowych do cząsteczek akceptorowych. Donor tracąc elektron ulega utlenieniu, a akceptor, który pobiera elektron ulega redukcji. Ilość wyprodukowanej przez organizmy energii zależy od ilości dostępnych substancji donorowych i akceptorowych. Mikroorganizmy mogą wykorzystywać wiele donorów elektronowych, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Akceptory elektronowe ograniczają się natomiast do kilku związków i pierwiastków (*Natural attenuation...*, 2000): tlen, azotany, azotyny, siarczany, dwutlenek węgla, żelazo (III),

mangan (IV). W większości przypadków akceptorem jest tlen.

Przyjmuje się, że minimalna liczebność mikroorganizmów w ośrodku skażonym produktami ropopochodnymi niezbędna do efektywnej bioremediacji musi wynosić ponad  $10^5$  komórek/g s.m. gruntu (KLIMIUK i ŁEBKOWSKA, 2003). W powierzchniowych warstwach gleby, przy odpowiednim stosunku pierwiastków  $C : N : P$  rzędu  $100 : 10 : 1$ , występuje  $10^7$ – $10^9$  komórek/g s.m. gruntu, ale z tego tylko 0,1–1,0% stanowią mikroorganizmy zdolne do rozkładu związków organicznych (NOWAK, 2008). W glebach skażonych produktami ropopochodnymi ich liczba może jednak zwiększyć się 100–1000 razy (OLAŃCZUK-NEYMAN i in., 1994).

Szczepy mikroorganizmów biorące udział w procesie bioremediacji mogą wykazywać zarówno zdolność do biodegradacji zanieczyszczeń, czyli ich unieszkodliwienia przez rozkład i utlenienie, jak i do biotransformacji, tzn. przetworzenia do związków mniej toksycznych lub substancji prostych, jak np.  $CO_2$  i  $H_2O$  (CORAPCIOGLU i HOSSAIN, 1990; BOOPATHY, 2000; DUA i in., 2002; AIDBERGER i in., 2005; PŁAZA, 2006). Biodegradacji najłatwiej ulegają substancje w warunkach tlenowych, mające prostą budowę cząsteczkową, rozpuszczalne w wodzie i nietoksyczne (*Natural attenuation...*, 2000). Większość drobnoustrojów rozkładających węglowodory to mikroorganizmy tlenowe. Wymagają one w środowisku glebowym co najmniej  $0,2 \text{ mg/dm}^3$  tlenu rozpuszczonego, przy minimalnej zawartości powietrza glebowego 10% (ZAMORSKA i PAPIĄK, 2004). Zachodzi wyraźna zależność między stężeniem tlenu a liczbą bakterii w ośrodku gruntowo-wodnym. Ze wzrostem stężenia tlenu liczba bakterii zdecydowanie rośnie (BROWN i CROSBY, 1994), a proces bioremediacji ulega znacznemu przyspieszeniu (HUNG i in., 1986; MALICKA, 1994).

Jeżeli ilość tlenu w glebie jest niewystarczająca lub jego dostarczenie jest niemożliwe, to proces biodegradacji może być prowadzony przez bakterie beztlenowe (CORAPCIOGLU i BAEHR, 1987). Wykorzystują one tlen pochodzący z siarczanów lub azotanów. Mikroorganizmy beztlenowe tolerują zawartość tlenu

rozpuszczonego mniejszą niż  $0,2 \text{ mg/dm}^3$  oraz mniej niż 1% tlenu w powietrzu glebowym (SZTOMPKA, 1999). Rozkład tlenowy jest o wiele szybszy i prowadzi do powstania produktów prostych, jak  $CO_2$  i  $H_2O$ . Jednocześnie toksyczne związki organiczne degradowane są w sposób bardziej kompletny.

Rozkład beztlenowy jest natomiast procesem znacznie wolniejszym i prowadzi do powstania, oprócz  $CO_2$ , metanu i metabolitów pośrednich, które są zazwyczaj trudno rozkładalne, a czasem wręcz toksyczne (REINEKE, 1998; BOLLAG i in., 2000; SALMINEN i in., 2004). H.I. ESSAID i in. (1995), B. BEKINS i in. (2001), I.M. COZZARELLI i in. (2001), S. MAREŠ i in. (2002) szacują, że ok. 60% rozkładu węglowodorów następuje jednak w warunkach beztlenowych, a jedynie 40% w warunkach tlenowych.

Szybkość rozkładu różnych produktów ropopochodnych w powierzchniowych warstwach gruntu zachodzi z prędkością  $0,02$ – $0,4 \text{ g/kg gruntu/dobę}$ , a średnio  $0,09$ – $0,14 \text{ g/kg gruntu/dobę}$ . Z głębokością szybkość biodegradacji sukcesywnie maleje, z uwagi na mniejsze stężenie tlenu i mniejszą liczbę mikroorganizmów (OLAŃCZUK-NEYMAN i in., 1994). Proces bioremediacji można zakończyć z chwilą uzyskania w oczyszczanym terenie dopuszczalnego stężenia węglowodorów.

### 2.5.1. Metody bioremediacji

Jest wiele kryteriów klasyfikacji metod bioremediacji. Jednym z podstawowych jest technologia prowadzonych prac. Wydziela się tu dwie duże grupy:

- bioremediację naturalną (pasywną);
- bioremediację wspomaganą (aktywną).

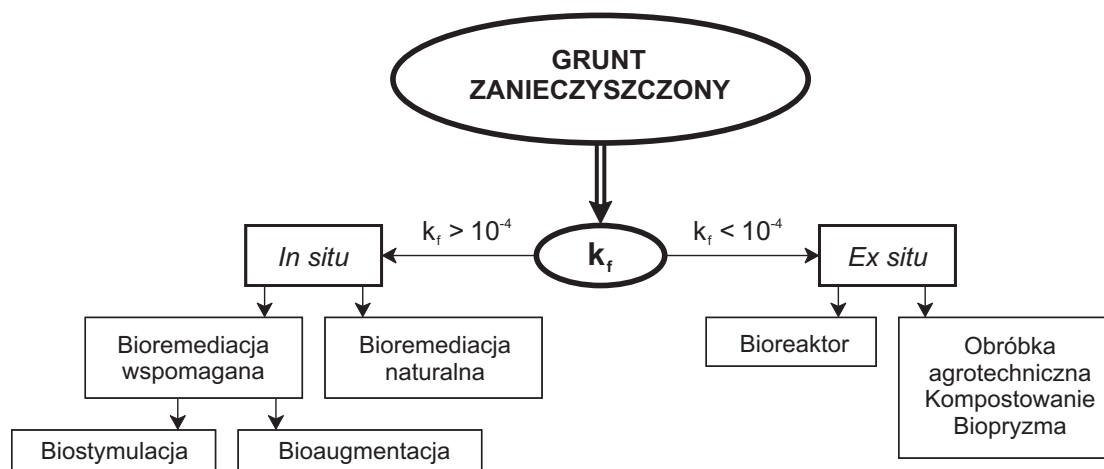
**Bioremediacja naturalna** nie wymaga ingerencji człowieka, korzysta z naturalnych właściwości środowiska — obecności mikroorganizmów zdolnych do rozkładu zanieczyszczeń, dostępności substancji biogennych, odczynu, wilgotności i temperatury. Proces musi jednak przebiegać szybciej niż

rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń, a zatem wymaga ciągłej i pełnej kontroli (HEAD i in., 2003; PŁAZA, 2006).

**Bioremediacja wspomagana** — w tym przypadku niezbędna jest ingerencja człowieka. W pracach stosuje się dwa mechanizmy: biostymulację lub bioaugmentację. Pierwszy polega na stymulacji wzrostu i aktywności rodzimych populacji mikroorganizmów przez dostarczanie tlenu oraz substancji biogennych bogatych w azot i fosfor (BOSSERT i in., 1984; BOLLAG i BOLLAG, 1995). Drugi polega na wprowadzeniu do gruntu mikroorganizmów wyizolowanych wcześniej z zanieczyszczonego środowiska i odznaczających się dużą zdolnością do biodegradacji, mikroorganizmów obcych albo też mikroorganizmów zmodyfikowanych genetycznie (BARTHA, 1986; VIDALI, 2001; BEAUDETTE i in., 2002; ROBAK, 2002; PRZĄDO i in., 2004; KAPLAN i KITTS, 2004; ROBAK i in., 2007b; ŻOGAŁA i in., 2005a, 2008a, 2009a, 2009b).

— **ex situ** — związki organiczne usuwane są poza miejscem zanieczyszczenia; można stosować metodę biologicznej obróbki szlamu, gdy skażony grunt jest oczyszczany na specjalnie przygotowanych stanowiskach (HEAD i in., 2003), lub metodę bioreaktorową, gdy wypompowaną ze skażonego terenu wodę wraz z zanieczyszczeniami umieszcza się w bioreaktorze i tam poddaje procesowi biodegradacji.

Decyzja, którą z dwóch wymienionych technologii zastosować, uwarunkowana jest współczynnikiem filtracji  $k_f$ , który zależy od właściwości filtracyjnych ośrodka skalnego oraz właściwości fizycznych cieczy (THIEL, 1980). W przypadku zwykłych wód podziemnych wyraża on prędkość filtracji przy spadku hydraulicznym równym jedności, pod warunkiem, że filtracja podlega liniowemu prawu Darcy'ego (DOWGIAŁŁO i in., red., 2002). Według J. KLEINA (2002), jeżeli  $k_f < 10^{-4}$  m/s, to należy stosować technologię *ex situ* (rys. 2.15).



Rys. 2.15. Podział metod bioremediacyjnych w zależności od wielkości współczynnika  $k_f$  (KLEIN, 2002)

Innym kryterium jest miejsce prowadzenia prac bioremediacyjnych. Wydziela się dwie grupy metod (DUPOND i in., 1998; VIDALI, 2001):

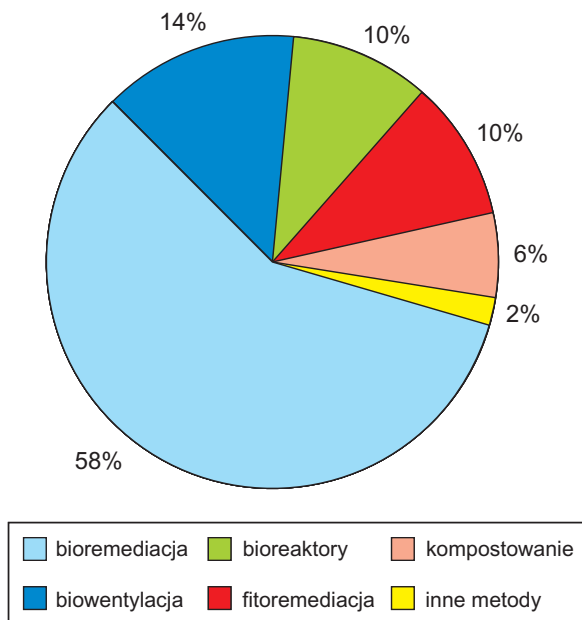
— **in situ** — związki organiczne usuwane są w miejscu ich występowania, bez naruszenia struktury gruntu; proces można stymulować przez napowietrzanie lub wodą. Biodegradacja najczęściej odbywa się w środowisku aerobowym, rzadziej anaerobowym;

Pod względem kosztocłonności technologia *in situ* jest znacznie tańsza niż technologia *ex situ*. Pojawia się jednak problem obserwacji przebiegu procesu. Analizy chemiczne próbek gruntu są pracochłonne i kosztowne, poza tym wymagają stosowania specjalistycznych metod, takich jak: spektrometria mas sprzężona z chromatografią gazową — GC-MS (ang. *Gas Chromatography — Mass Spectrometry*) lub wysoko-



sprawną chromatografię cieczową — HPLC (ang. *High Performance Liquid Chromatography*). Alternatywą dla tych metod może być pomiar właściwości fizycznych ośrodka gruntowo-wodnego, przede wszystkim oporności i przewodności elektrycznej. Oporność elektryczna węglowodurów jest bardzo wysoka, rzędu  $10^6$ — $10^9 \Omega\text{m}$  (SCHÖN, 1996; MARCAK, 2001), dlatego zanieczyszczenia ropopochodne mogą wywoływać duże, mierzalne anomalie geoelektryczne. Metodami geoelektrycznymi można również z powodzeniem kontrolować przebieg procesu bioremediacji, a co istotne — kontrolę prowadzi się w warunkach *in situ*. Wyniki prac z tego zakresu przedstawione zostały w dalszej części monografii.

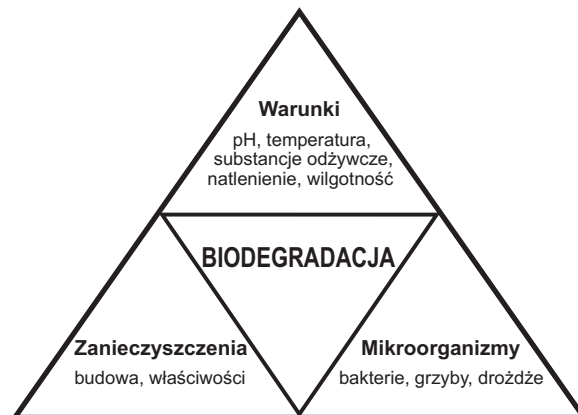
W ogólnym bilansie metody biologiczne stanowią 28% wszystkich technologii oczyszczania środowiska gruntowo-wodnego (HEAD i in., 2003; PŁAZA, 2006). Z kolei bioremediacja wynosi 58% wszystkich metod biologicznych (rys. 2.16).



**Rys. 2.16.** Udział biologicznych metod rekultywacji w oczyszczaniu środowiska gruntowo-wodnego (HEAD i in., 2003; PŁAZA, 2006)

### 2.5.2. Czynniki stymulujące efektywność procesu bioremediacji

Efektywność i szybkość procesu bioremediacji zależą od fizyczno-chemicznych parametrów środowiska oraz czynników biologicznych (rys. 2.17).



**Rys. 2.17.** Zależność między parametrami fizyczno-chemicznymi środowiska a czynnikami biologicznymi w procesie bioremediacji (ALEXANDER, 1999)

**Parametry środowiskowe.** Większość reakcji biochemicznych z wykorzystaniem bakterii przebiega przy pH ok. 6,5—8,0 (KOŁWZAN, 2005). W przypadku gleb kwaśnych ważne jest więc dodanie substancji podwyższających pH i jednocześnie neutralizujących powstające kwasy organiczne i kwas węglowy, np.  $\text{CaCO}_3$ . Z kolei większość reakcji biochemicznych z zastosowaniem grzybów lepiej rozwija się w środowisku kwaśnym (SZTOMPKA, 1999).

Istotny wpływ na szybkość procesu bioremediacji ma temperatura (KLIMIUK i ŁEBKOWSKA, 2003). Wzrost temperatury o  $10^\circ\text{C}$  zwiększa szybkość reakcji enzymatycznych 2—3-krotnie. Przyjmuje się, że bioremediacja zachodzi efektywnie w zakresie temperatury  $20$ — $30^\circ\text{C}$  (ŁUKSA i in., 2010), a limitująca dla wielu mikroorganizmów bywa już temperatura  $15^\circ\text{C}$  (MACHI i in., 2001). Poniżej  $6^\circ\text{C}$  drobnoustroje ograniczają procesy życiowe, przechodząc w stan anabiozy lub w formy przetrwalnikowe (ZAMORSKA i PAPCIAK, 2004).

Większość drobnoustrojów degradujących węglowodory to organizmy tlenowe. Stopień natlenienia gruntu ma dla nich znaczenie kluczowe. Przyjmuje się, że w warstwie glebowej tlen samoistnie penetruje do głębokości 0,5 m (KOŁWZAN, 2005).

Do funkcjonowania drobnoustrojów, a także produkcji nowych komórek niezbędne są pierwiastki biogenne. Oprócz węgla i wodoru obecnych w węglowodorach, należą do nich: azot, fosfor, siarka, wapń, magnez i potas (SIUTA, 2000). Przy nadmiernej koncentracji węglowodorów, wskutek nadmiaru węgla, dochodzi zwykle do silnego zachwiania proporcji między węglem organicznym, azotem i fosforem, która optymalnie powinna wynosić  $C:N:P = 100:10:1$  (BROWN i in., 1997). Zachodzi zatem konieczność wzbogacania obszarów biodegradowanych przede wszystkim azotem i fosforem, a także siarką, gdyż są to pierwiastki niezbędne do syntezy białka (SIUTA, 2000).

Do prawidłowego rozwoju w środowisku skażonym mikroorganizmy potrzebują dostatecznej ilości wody. Tlenowa degradacja węglowodorów najskuteczniej przebiega przy wilgotności 50–70% maksymalnej pojemności wodnej (KOŁWZAN, 2005).

Stymulatorami procesu bioremediacji, które mogą go znacznie przyspieszyć, są substancje powierzchniowo czynne. Zmniejszając napięcie powierzchniowe, zwiększa się ruchliwość produktów naftowych, ich rozpuszczalność i zdolność tworzenia emulgantów. Dzięki temu produkty te stają się łatwiej dostępne dla mikroorganizmów (TIMMIS i PIEPER, 1999; CAMEOTRA i BOLLAG, 2003). Substancje powierzchniowo czynne stanowią jednak dodatkowe skażenie i w większych dawkach mogą być dla drobnoustrojów toksyczne.

Czynnikiem opóźniającym, a nawet zatrzymującym proces bioremediacji są związki toksyczne, np.: metale ciężkie, pestycydy, chlor, niektóre związki siarki, a także sole w dużych stężeniach. Należy podjąć wtedy pewne zabiegi technologiczne, jak wymycie soli czy też unieruchomienie metali w procesie stabilizacji. Podobny efekt obserwujemy, gdy na skażonym terenie występują inne źródła węgla o zbliżonej

do węglowodorów lub wyższej podatności na biodegradację, np. z rozkładu substancji organicznych będących składnikami gleby. Drobnoustroje w pierwszej kolejności wykorzystają właśnie te źródła węgla, tym samym biodegradacja węglowodorów, które są trudniej rozkładalne, nastąpi dopiero w drugiej kolejności (KOŁWZAN, 2005).

Bardzo ważnym czynnikiem decydującym o podatności substancji ropopochodnych na biodegradację jest ich budowa chemiczna, a głównie: obecność podstawnika tlenowego przyłączonego do łańcucha alifatycznego wyraźnie zwiększająca podatność, długość łańcucha, rozgałęzienie, obecność i położenie podstawników, a w przypadku wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych — liczba pierścieni (KOŁWZAN, 2005).

Długość łańcucha decyduje o biodegradacji *n*-alkanów. Najłatwiej biodegradowalne są alkany o łańcuchu  $C_{10}$ – $C_{22}$ . Alkany o łańcuchu  $C_5$ – $C_9$  oraz powyżej  $C_{22}$  są trudno biodegradowalne, z uwagi na niewielką rozpuszczalność w wodzie. Alkany gazowe  $C_1$ – $C_4$  są rozkładane tylko przez niektóre grupy mikroorganizmów, a alkany powyżej  $C_{30}$  uważa się za odporne na biodegradację (REHM i REIFF, 1981).

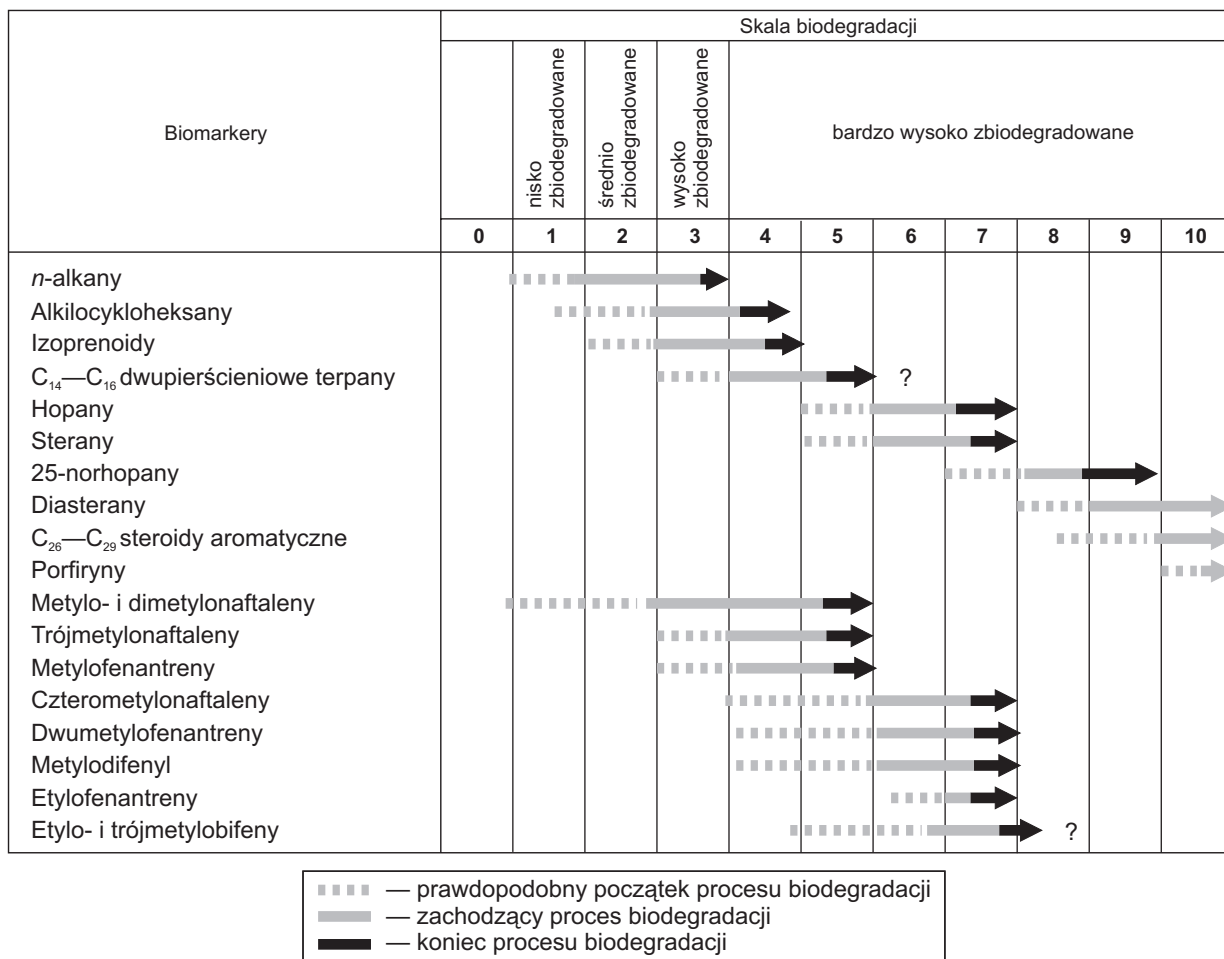
Alkany rozgałęzione — izoalkany są już znacznie mniej podatne na biodegradację. Wzrost liczby podstawników może sprawić, że staną się całkowicie odporne na biodegradację. Podstawienie węglowodorów grupami  $-OH$  lub  $-COOH$  zwiększa biodegradowalność, a podstawienie grupami  $-Cl$ ,  $-NO_2$  i  $-SO_3H$  — wyraźnie ją redukuje (KOŁWZAN, 2005).

W przypadku wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) odporność na biodegradację rośnie proporcjonalnie do wzrostu ich masy cząsteczkowej, a odwrotnie proporcjonalnie do rozpuszczalności w wodzie. Węglowodory o 2–4 pierścieniach są biodegradowalne z szybkością proporcjonalną do stopnia kondensacji pierścieni, a związki o 5 lub więcej skondensowanych pierścieniach zaliczane są do najtrudniej usuwalnych. Podstawienie pierścienia aromatycznego grupami  $-OH$  lub  $-COOH$  zwiększa biodegradowalność, natomiast podstawienie grupami  $-Cl$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_3H$  i  $-NH_2$  redu-

kuje ją (KOŁWZAN, 2005). Proces bioremediacji wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych jest wieloetapowy i zachodzi na drodze tzw. kometabolizmu, realizowanego przez tzw. konsorcję mikroorganizmów (WITTICH i in., 1992; REINEKE, 1998). W pierwszej fazie przemian następuje przekształcenie podstawników, łańcuchów bocznych lub całych pierścieni w pochodne katechiny. W drugiej fazie pochodne katechiny są degradowane do intermediatów i włączane do cyklu Krebsa, glukogenezy lub oksydacji (BACHOFER i in., 1975; REINEKE, 1998). Związki WWA charakteryzują się ograniczonym dostępem dla mikroorganizmów, z uwagi na hydrofobowy charakter. Z tego też względu ich bioremediacja zawsze zachodzi na granicy faz, utworzonej przez emulgatory bakteryjne.

Zdolność do biodegradacji węglowodórów można uporządkować w sposób malejący następująco: *n*-alkany > alkanany rozgałęzione (izoalkany) > związki aromatyczne o niskiej masie cząsteczkowej > wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (HAMME i in., 2003; KOŁOCZEK i KASZYCKI, 2004). Kinetyka biodegradacji jest najszybsza w przypadku nasyconych alkanów, a najwolniejsza dla WWA. Ekstremalnie powolna degradacja cechuje polarne, wielopierścieniowe chlorowcopochodne (BREGNARD i in., 1996).

Z uwagi na różny stopień odporności poszczególnych składników ropy naftowej na oddziaływanie mikrobiologiczne do oszacowania stopnia biodegradacji zaproponowano 10-stopniową skalę opartą na biomarkerach (WENGER i in., 2002), (rys. 2.18).



**Rys. 2.18.** Skala biodegradacji ropy naftowej oparta na różnej odporności jej składników na oddziaływanie mikrobiologiczne (WENGER i in., 2002)

**Czynniki biologiczne.** Do najważniejszych z nich należą: skład jakościowy i ilościowy mikroorganizmów obecnych na skażonym terenie, zdolność mikroorganizmów do adaptacji w zmienionych warunkach i ich aktywność degradacyjna w stosunku do określonych typów ksenobiotyków, właściwości biologiczne metabolitów powstających w czasie biodegradacji, a także rozpowszechnienie populacji drapieżników i pasożytów bakterii.

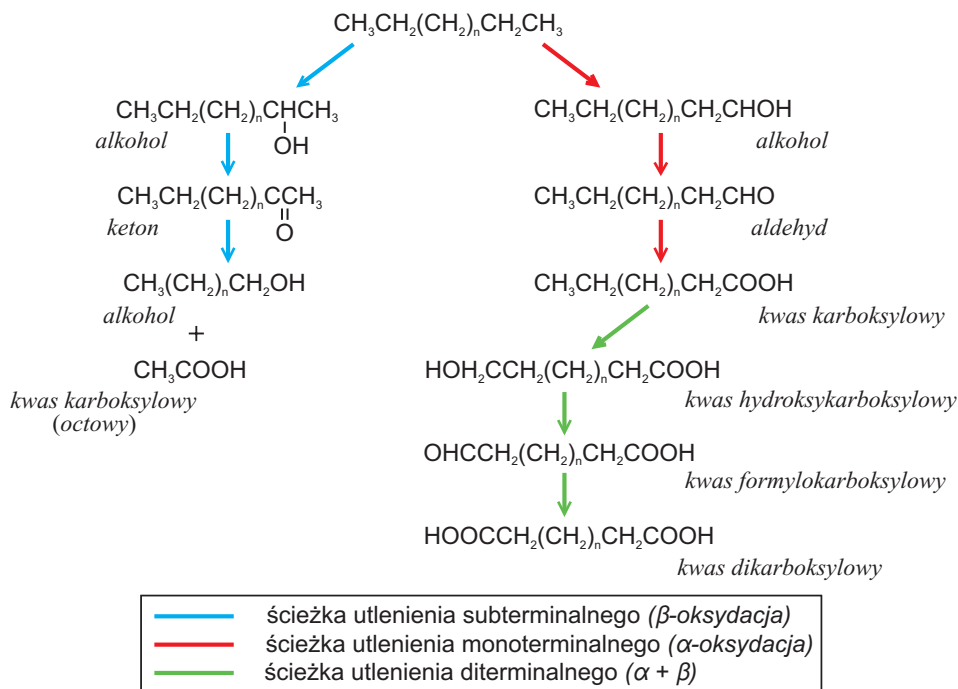
Tylko niewielki odsetek drobnoustrojów obecnych w środowisku skażonym ma zdolność do biodegradacji. W populacjach mikroorganizmów, które wcześniej miały kontakt ze skażeniami, odsetek ten jest już o wiele wyższy, co wynika z zachodzących procesów selekcji i adaptacji (BARKAY i PRITCHARD, 1988), a także ze zmian mutacyjnych.

W biodegradacji związków łatwo przyswajalnych na ogół stosowane są metody oparte na naturalnym doborze mikroorganizmów ukształtowanych losowo. W przypadku związków trudno biodegradowalnych konieczne jest wprowadzenie do skażonego ośrodka drobnoustrojów wyselekcjonowanych ze środowiska naturalnego, a nawet zmodyfikowanych genetycznie (KOŁWZAN, 2005).

### 2.5.3. Bioremediacja z udziałem drożdży *Yarrowia lipolytica*

Do usuwania zanieczyszczeń ropopochodnych z powodzeniem można stosować drożdże z gatunku *Yarrowia lipolytica* (ROBAK, 2002, 2006; ROBAK i in., 2006, 2007a). Wchodzą one również w skład preparatów stosowanych w celu wzbogacenia ryzosfery (VASSILEV i in., 2001a, 2001b) i poprawy przyswajalności fosforu (TAKITA i in., 1999). Są aerobowe, niepatogeniczne i uważane za bezpieczne (YOSHIDA i HASHIMOTO, 1986). Powszechnie stosowane są w przemyśle spożywczym. Mają także zdolność do asymilowania substancji ropopochodnych (alkany i alkeny), olejów, kwasów tłuszczowych (BARTH i GAILLARDIN, 1996; BARTH i in., 2003; MADZAK i in., 2004). Biochemiczną drogę rozkładu alkanów, prowadzącą do substancji wbudowanych w strukturę komórek, prezentuje rys. 2.19.

Podczas wzrostu na hydrofobowych substancjach drożdże najpierw przekształcają alkany w kwasy tłuszczowe przez  $\alpha$ ,  $\omega$  lub diterminalne utlenienie, a potem w ścieżce  $\beta$ -oksydacji do acylu, a końcowo do acetylo-CoA pośredni.



Rys. 2.19. Schemat biochemicznej drogi rozkładu alkanów

Oleje są hydrolizowane przez lipazę drożdży i rozkładane w procesie  $\beta$ -oksydacji również do acetylo-CoA. Ten ostatni jest włączany w cykl kwasów trikarboksylowych lub w cykl kwasu glioksalowego (BARTH i GAILLARDIN, 1996; BARTH i in., 2003). W cyklach tych komórki uzyskują nośnik energii — adenozynotrifosforan (ATP), i niezbędne składniki: białka, kwasy nukleinowe i tłuszcze, które po rozpadzie komórki uwalniane są do gruntu. Jednym z metabolitów pośrednich jest kwas cytrynowy.

Drożdże *Yarrowia lipolytica* są znane jako producent kwasu cytrynowego (WOJTATOWICZ i in., 1991; RYWIŃSKA i RYMOWICZ, 2009). Produkcja kwasu cytrynowego związana ze wzro-

stem populacji drożdży *Yarrowia lipolytica* wyraźnie przyspiesza w gruncie wzrost zarówno mikroorganizmów, w tym mikroflory, jak i roślin oraz zbóż (MEDINA i in., 2004; STROM i in., 2005; KOWALCZYK i in., 2009). Rozkładające się komórki drożdży stanowią dla nich bardzo dobrą materię organiczną i pożywkę. Kwas cytrynowy jest także bardzo dobrym przewodnikiem elektrycznym. Jego obecność w ośrodku gruntowym wyraźnie podwyższa mierzoną pozorną przewodność elektryczną, co umożliwia geoelektryczne monitorowanie procesu bioremediacji (ŻOGAŁA i in., 2005a, 2005b, 2008a, 2009b; ROBAK i in., 2006, 2007b).

# 3

## Podstawy fizyczne zastosowanych metod geoelektrycznych

### 3.1. Metoda elektromagnetyczna w domenie częstotliwości

Pole elektromagnetyczne opisują cztery wektory (HALLIDAY i in., 2006; FEYNMAN i in., 2007): natężenie pola elektrycznego  $\vec{E}$  [V/m], natężenie pola magnetycznego  $\vec{H}$  [A/m], indukcja elektryczna  $\vec{D}$  [C/m<sup>2</sup>] oraz indukcja magnetyczna  $\vec{B}$  [T]. Te z kolei opisane są czterema równaniami różniczkowymi Maxwella:}

$$\nabla \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t, \quad (3.1)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \partial \vec{D} / \partial t, \quad (3.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = q, \quad (3.4)$$

gdzie:

$t$  — czas [s],

$\vec{J}$  — gęstość prądu elektrycznego [A/m<sup>2</sup>],

$\nabla$  — operator nabra.

Opisują one sprzężenie zmiennego w czasie pola elektrycznego i magnetycznego. Zmieniające się w czasie pole elektryczne tworzy pole magnetyczne, a to z kolei indukuje pole elektryczne (ANNAN, 2001).

Równania Maxwella są z sobą powiązane równaniami materiałowymi, opisującymi elektryczne i magnetyczne właściwości ośrodka:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad (3.5)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}, \quad (3.6)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad (3.7)$$

$$\nabla \cdot \vec{J} = -\partial q / \partial t, \quad (3.8)$$

gdzie:

$\epsilon$ — przenikalność dielektryczna [F/m]	} parametry ośrodka, w którym propaguje pole elektromagnetyczne
$\mu$ — przenikalność magnetyczna ośrodka [H/m]	
$\sigma$ — przewodność elektryczna [S/m]	
$q$ — gęstość objętościowa ładunku elektrycznego [C/m <sup>3</sup> ].	

Korzystając z równań materiałowych i zakładając, że  $\vec{E}$  i  $\vec{H}$  są zależne od położenia punktu w przestrzeni  $\vec{r}_p$  i czasu  $t$  w formie:

$$\vec{E}(\vec{r}_p, t) = \text{Re} \left\{ \vec{E}(\vec{r}_p) e^{i\omega t} \right\}, \quad (3.9)$$

gdzie:

Re — część rzeczywista zespolonego pola elektrycznego;

$i$  — jednostka urojona,  $i = \sqrt{-1}$ ;

$\omega = 2\pi f$  — kątowna częstotliwość pola,

równania Maxwella można zredukować do dwóch równań wektorowych  $\vec{E}$  i  $\vec{H}$  (SHARMA, 1997; ZHDANOV, 2002):

$$\nabla^2 \vec{E} = i\omega\mu\sigma \vec{E} - \epsilon\mu\omega^2 \vec{E}, \quad (3.10)$$

$$\nabla^2 \vec{H} = i\omega\mu\sigma \vec{H} - \epsilon\mu\omega^2 \vec{H}, \quad (3.11)$$

gdzie:

$\nabla^2$  — operator Laplace'a.

Są to podstawowe równania propagacji fali elektromagnetycznej w ośrodku izotropowym i jednorodnym. Wyrażenie  $i\omega\mu\sigma$  jest związane z prądami przewodzenia, a  $\epsilon\mu\omega^2$  — z prądami indu-



kowanymi. Sprowadzając parametry ośrodka skalnego:  $\varepsilon$ ,  $\mu$  i  $\sigma$  oraz  $\omega$ , do jednego wyrażenia:

$$k_l^2 = -i\omega\mu(\sigma + i\omega\varepsilon) = \mu\varepsilon\omega^2 - i\omega\mu\sigma, \quad (3.12)$$

równania wektorowe można zapisać jako:

$$\nabla^2 \bar{E} + k_l^2 \bar{E} = 0, \quad (3.13)$$

$$\nabla^2 \bar{H} + k_l^2 \bar{H} = 0. \quad (3.14)$$

Wielkość  $k_l = \sqrt{(\mu\varepsilon\omega^2 - i\omega\mu\sigma)}$  zwana jest parametrem propagacji fali lub zespoloną liczbą falową i zależy od częstotliwości. W przypadku niskich częstotliwości ( $f < 10$  kHz) dominują prądy przewodzące:

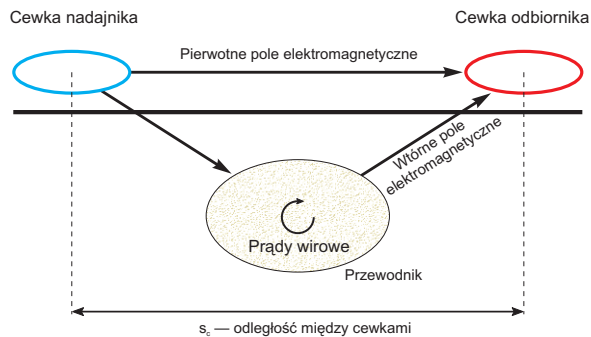
$$k_l^2 \cong -i\omega\mu\sigma, \quad (3.15)$$

natomiast dla wysokich częstotliwości ( $f \geq 10$  kHz) dominujące są prądy indukcyjne:

$$k_l^2 \cong \mu\varepsilon\omega^2. \quad (3.16)$$

### 3.1.1. Metoda konduktometryczna

Pozorną przewodność elektryczną gruntu mierzy się za pomocą konduktometrów (rys. 3.1) pracujących w różnych zakresach częstotliwości.



**Rys. 3.1.** Pomiar pozornej przewodności elektromagnetycznej gruntu (SHARMA, 1997)

Mierzona przez konduktometry pozorną przewodność elektryczną  $\sigma_a$  można wyrazić wzorem (SHARMA, 1997):

$$\sigma_a = \frac{4}{\omega\mu_0 s_c^2} \frac{(H_s)}{(H_p)}, \quad (3.17)$$

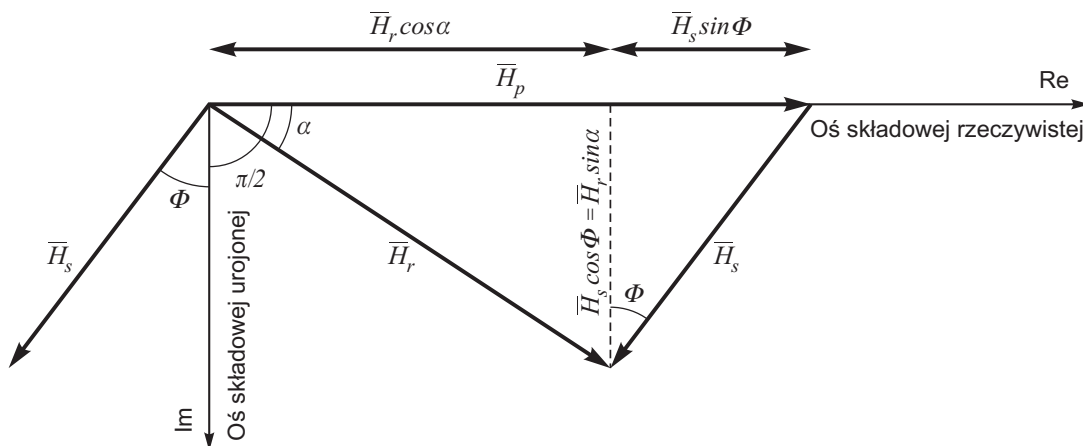
gdzie:

$H_s, H_p$  — amplitudy natężenia wtórnego i pierwotnego pola elektromagnetycznego w cewce odbiorczej [A/m],

$\mu_0$  — przenikalność magnetyczna próżni ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ ) [H/m],

$s_c$  — odległość między cewkami [m].

Ze wzoru (3.17) wynika, że stosunek  $H_s/H_p$  jest proporcjonalny do przewodności elektrycznej ośrodka skalnego i wraz z jego wzrostem przewodność rośnie. Relacje fazowe między pierwotnym a wtórnym polem magnetycznym przedstawiono na rys. 3.2.



**Rys. 3.2.** Diagram wektorowy przedstawiający poglądowo relacje fazowe między polem magnetycznym pierwotnym  $\bar{H}_p$ , wtórnym  $\bar{H}_s$  i wypadkowym (zmierzonym)  $\bar{H}_r$  (TELFORD i in., 2004)

Ze względu na kierunek generowanych pól między składowymi pola elektromagnetycznego zachodzą określone związki. Kombinacje tych pól dają pole wypadkowe  $\bar{H}_r$ , które jest wartością mierzoną przez cewkę odbiornika. Jeśli  $\bar{H}_r$  jest w fazie z  $\bar{H}_p$ , to nazywane jest składową rzeczywistą lub składową w fazie (*in-phase*), a jego wartość wynosi  $\bar{H}_r \cos \alpha$ , gdy zaś jest przesunięta w fazie o  $90^\circ$ , to nazywane jest składową urojoną lub kwadraturową (*q-phase*) o wartości  $\bar{H}_r \sin \alpha = \bar{H}_s \cos \Phi$ .

Pole elektromagnetyczne jest tłumione podczas przejścia przez ośrodek skalny, a jego amplituda zmniejsza się eksponencjalnie wraz z głębokością. P. KEAREY i M. BROOKS (1991) głębokość penetracji z definiują jako głębokość, na której amplituda pola  $A_z$  jest mniejsza od amplitudy pola  $A_0$  na powierzchni Ziemi, zgodnie ze wzorem:

$$A_z = A_0 e^{-1}. \quad (3.18)$$

Głębokość penetracji  $z$  ściśle wiąże się ze współczynnikiem tłumienia pola elektromagnetycznego  $\beta$  (SHARMA, 1997):

$$\beta = \sqrt{\omega \mu \sigma / 2} \quad (3.19)$$

i można ją wyznaczyć ze wzoru:

$$z = 1 / \beta = \sqrt{2 / \mu_0 \rho \omega} = 504 / \sqrt{\sigma f}. \quad (3.20)$$

Głębokość penetracji wzrasta, gdy jednocześnie maleje częstotliwość pola elektromagnetycznego, i przewodność gruntu.

Efektywną głębokość penetracji  $z_e$  można wyznaczyć z równania (KEAREY i BROOKS, 1991):

$$z_e \approx 100 / (\sigma f)^{1/2}. \quad (3.21)$$

### 3.2. Metoda elektrooporowa

Metoda ta zaliczana jest do grupy metod opartych na polach elektrycznych sztucznie wytworzonych przez system elektrod.

Wielkością opisującą przepływ prądu przez dane ciało lub substancję jest opór elektryczny  $R$ , który zgodnie z prawem Ohma, można zapisać jako iloraz różnicy potencjałów  $\Delta U$  i natężenia prądu  $I$ :

$$R = \frac{\Delta U}{I} [\Omega]. \quad (3.22)$$

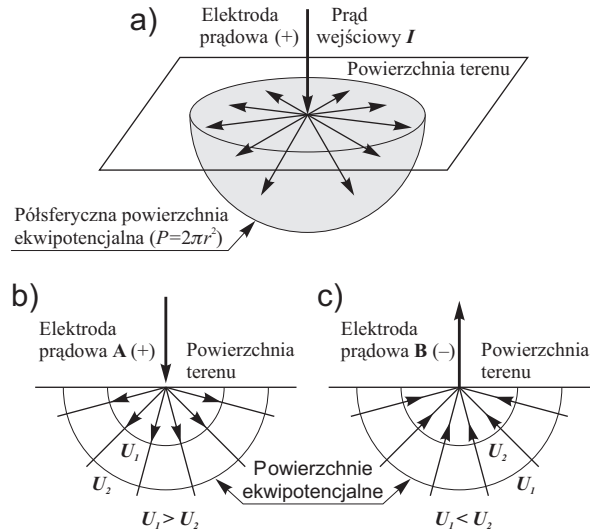
W ośrodku jednorodnym izotropowym nazywany jest elektrycznym oporem właściwym.

Elektryczny opór właściwy mierzony w jednorodnym ośrodku izotropowym o stałym jednostkowym przekroju  $s$  i jednostkowej długości  $l_i$  nazywany jest opornością elektryczną  $\rho$ :

$$\rho = R \frac{s}{l_i} [\Omega m]. \quad (3.23)$$

W rzeczywistości ośrodek geologiczny jest jednak najczęściej elektrycznie anizotropowy, a mierzona oporność jest opornością pozorną  $\rho_a$ , będącą wypadkową różnych warstw skalnych.

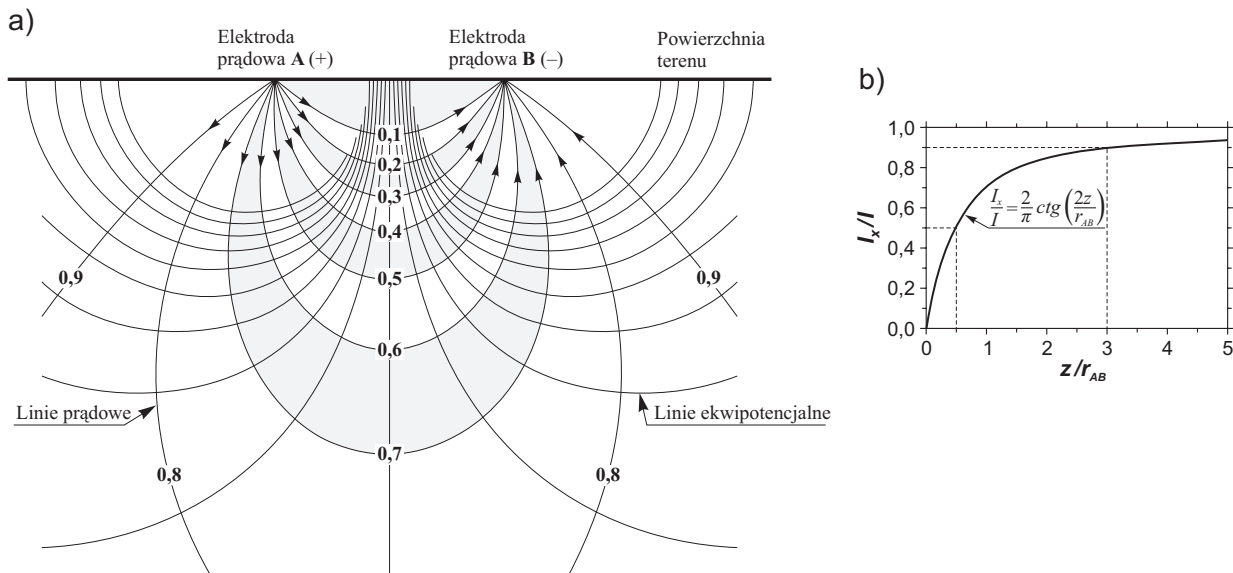
Dla elektrody punktowej, na powierzchni jednorodnej półprzestrzeni, rozkład linii prądowych i powierzchni ekwipotencjalnych ilustruje rys. 3.3.



**Rys. 3.3.** Linie pola elektrycznego oraz powierzchnie ekwipotencjalne wokół pojedynczej elektrody prądowej na powierzchni jednorodnej półprzestrzeni (LOWRIE, 2007):

**a** — na półsferycznej powierzchni ekwipotencjalnej; **b** — wokół elektrody prądowej A (+); **c** — wokół elektrody prądowej B (-); strzałkami zaznaczono linie pola elektrycznego i kierunek przepływu prądu





**Rys. 3.4.** Schematyczny rozkład pola elektrycznego w jednorodnym ośrodku geologicznym dla układu dwóch elektrod prądowych (a) oraz część natężenia prądu ( $I_x/I$ ) przepływającego powyżej głębokości  $z$  w płaszczyźnie pionowej między elektrodami prądowymi rozmieszczonymi w odległości  $r_{AB}$  od siebie (b) (LOWRIE, 2007)

Zmianę potencjału  $dU$  wraz ze zmianą odległości  $dr$  można zapisać równaniem:

$$dU = -\rho I \frac{dr}{2\pi r^2}. \quad (3.24)$$

Całkując obustronnie równanie (3.24), otrzymujemy zależność potencjału  $U$  w funkcji odległości  $r$ :

$$U = \rho \frac{I}{2\pi r^2} \text{ [V]}. \quad (3.25)$$

Rozkład pola elektrycznego między dwoma elektrodami prądowymi A i B przedstawiono na rys. 3.4.

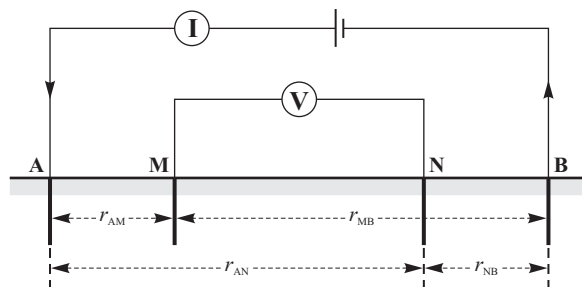
Wartości poszczególnych izolinii prądowych, w jednorodnej przewodzącej półprzestrzeni, wyliczane są z zależności:

$$\frac{I_x}{I} = \frac{2}{\pi} \text{ctg}\left(\frac{2z}{r_{AB}}\right), \quad (3.26)$$

gdzie:

- $I$  — prąd wejściowy [A],
- $I_x$  — wartość natężenia prądu elektrycznego przepływającego do danej głębokości  $z$  [m],
- $z$  — głębokość penetracji.

Pomiary elektrooporowe najczęściej realizowane są w układach czteroelektrodowych symetrycznych (rys. 3.5).



**Rys. 3.5.** Schemat układu czteroelektrodowego z dwoma elektrodami prądowymi A i B oraz z dwoma elektrodami potencjałowymi M i N

Przez dwie skrajne elektrody prądowe A i B przepuszcza się prąd o znanym natężeniu  $I$ , a na dwóch wewnętrznych potencjałowych M i N mierzy się spadek potencjału  $\Delta U$ :

$$\Delta U = \frac{\rho_a I}{2\pi} \left\{ \left( \frac{1}{r_{AM}} - \frac{1}{r_{MB}} \right) - \left( \frac{1}{r_{AN}} - \frac{1}{r_{NB}} \right) \right\} \text{ [V]}. \quad (3.27)$$

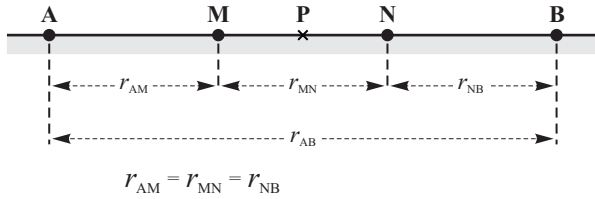
Oporność pozorna  $\rho_a$  obliczana jest z zależności:

$$\rho_a = 2\pi \frac{\Delta U}{I} \left\{ \left( \frac{1}{r_{AM}} - \frac{1}{r_{MB}} \right) - \left( \frac{1}{r_{AN}} - \frac{1}{r_{NB}} \right) \right\}^{-1} [\Omega m], \quad (3.28)$$

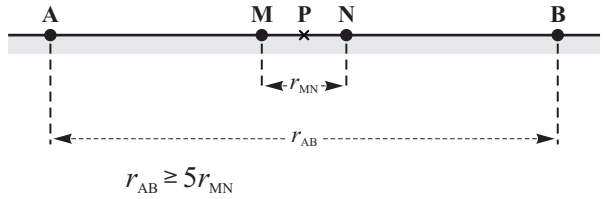
$$\rho_a = k \frac{\Delta U}{I} [\Omega m], \quad (3.29)$$

gdzie  $k$  [m] jest współczynnikiem zależnym od typu i geometrii układu pomiarowego.

a)



b)



**Rys. 3.6.** Schemat stabilizacji elektrod prądowych A i B oraz potencjałowych M i N w układzie pomiarowym symetrycznym czteroelektrodowym:

**a** — Wennera, **b** — Schlumbergera

W układzie czteroelektrodowym symetrycznym Wennera i Schlumbergera (rys. 3.6) współczynnik  $k$  obliczany jest ze wzoru:

$$k = \pi \frac{r_{AB}^2 - r_{MN}^2}{4r_{MN}} [m]. \quad (3.30)$$

Mierzona oporność pozorna zawsze przyporządkowana jest głębokości  $h_p$  w geometrycznym środku rozstawu elektrod  $P$  (rys. 3.6) i jest funkcją odległości  $r_{AB}$  między elektrodami prądowymi:

$$h_p = f(r_{AB}) [m]. \quad (3.31)$$

Przyjmuje się, że maksymalna głębokość rozpoznania jest rzędu 1/5 rozstawu elektrod prądowych AB (rys. 3.6).

Pomiary elektrooporowe można realizować metodą sondowania oporności, metodą profilowania oporności lub metodą obrazowania oporności.

W wariacie sondowań wraz ze wzrostem rozstawu elektrod prądowych zwiększa się głębokość efektywnego wnikania pola elektrycznego w ośrodek gruntowy, czyli dla ustalonego punktu obserwacji uzyskujemy wartości oporności pozornej z coraz większej głębokości.

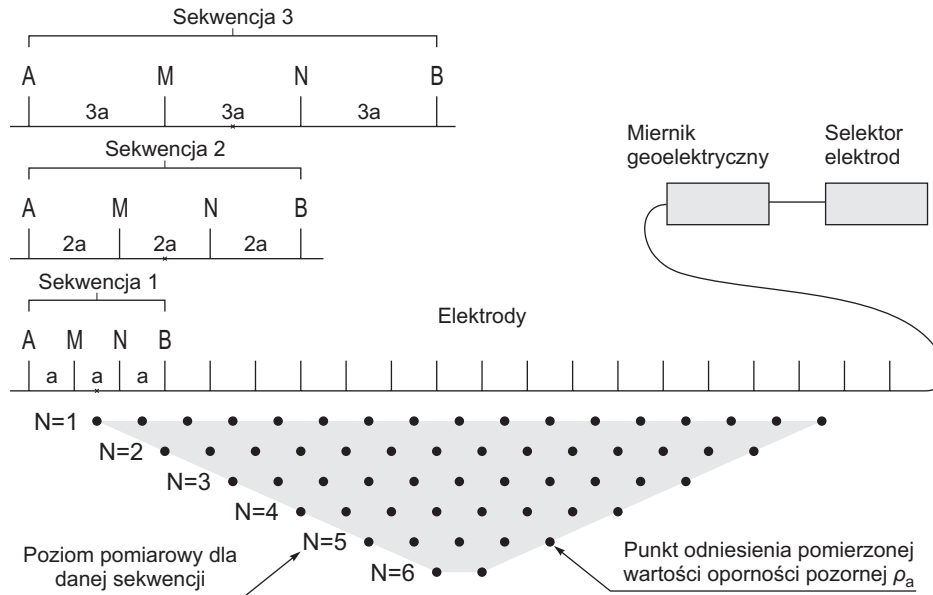
W wariacie profilowań przesuwanie wzdłuż profilu badawczego niezmiennego układu pomiarowego o stały krok pozwala na poziome śledzenie zmian oporności pozornej.

Metoda obrazowania oporności łączy obie wymienione klasyczne metody pomiarowe.

### 3.2.1. Metoda obrazowania oporności

W metodzie obrazowania oporności system pomiarowy składa się z określonej liczby elektrod, stabilizowanych wzdłuż profilu badawczego, w stałej odległości  $a$  od siebie. Odległość między elektrodami zależy od planowanej głębokości rozpoznania. Pomiary oporności pozornej  $\rho_a$  realizowane są wzdłuż całego profilu „chwilowym, stałym” układem pomiarowym w danej sekwencji elektrod, po czym następuje automatyczna zmiana sekwencji, aż do wyczerpania wszystkich zaprogramowanych. W każdej kolejnej sekwencji automatycznie zwiększa się rozstaw elektrod o wielokrotności odstępu  $a$ . Rysunek 3.7 przedstawia typowe sekwencje pomiarowe dla układu Wennera, dla trzech początkowych konfiguracji elektrod.

Przestrzenny rozkład pomierzonych wartości oporności pozornej (na rys. 3.7 zaznaczony



Rys. 3.7. Typowa sekwencja pomiarowa dla układu Wennera (LOKE, 1999)

kropkami) jest o wiele bardziej równomierny niż w przypadku klasycznych metod elektrooporowych, tj. sondowania i profilowania oporności, a liczba możliwych do zarejestrowania pomiarów jest bardzo duża i może dochodzić nawet do kilku tysięcy.

W ten sposób pod względem rozkładu oporności pozornej opisany zostaje ośrodek ograniczony od góry powierzchnią terenu, od dołu głęboko-

ścią penetracji dla maksymalnych wartości rozstawu elektrod, a z boków — skrajnymi położeniami „chwilowych układów pomiarowych”. Uzyskuje się rozkład oporności pozornej na przekroju  $x, z$ , gdzie  $x$  jest odległością wzdłuż profilu, a  $z$  — głębokością. Z uwagi na to pomiary metodą obrazowania oporności można nazwać pomiarami 2D.

# 4

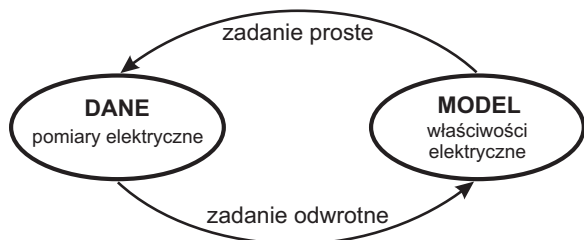
## Inwersyjna metoda interpretacji wyników pomiarów

Inwersję w geofizyce określa się jako dopasowanie odpowiedzi teoretycznego modelu ośrodka do skończonego zestawu danych pomiarowych (LINES i TREITEL, 1984).

Głównym celem inwersji jest znalezienie modelu rzeczywistego  $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N)^T$ , którego odpowiedź  $\mathbf{f}(\mathbf{q})$  pasuje do danych pomiarowych  $\mathbf{d} = (d_1, d_2, \dots, d_N)^T$  (ASTER i in., 2005).

W pierwszym etapie rozwiązuje się **zadanie proste**, czyli należy obliczyć odpowiedź  $\mathbf{f}(\mathbf{q})$  teoretycznego modelu ośrodka na zadany sygnał — pobudzenie (BINLEY i KEMNA, 2005).

W drugim etapie rozwiązuje się **zadanie odwrotne** — **inwersyjne**, czyli mając dane pomiarowe  $\mathbf{d}$  opisujące pewną wielkość fizyczną, obliczamy za pomocą teoretycznych wzorów parametry modelu, którego odpowiedź odtwarzałaby w sposób zadowalający nasze obserwacje (rys. 4.1).



**Rys. 4.1.** Ilustracja zadania prostego i zadania odwrotnego (BINLEY i KEMNA, 2005)

Zagadnienie inwersji danych geoelektrycznych jest zagadnieniem nieliniowym. Nieliniowość przejawia się między innymi w tym, że operator zadania prostego  $\mathbf{F}$  jest uwikłany, zależy bowiem jednocześnie od danych  $\mathbf{d}$  i od para-

metrów modelu rzeczywistego. Rozwiązuje się go, stosując odpowiednie algorytmy albo przez linearyzację problemu.

Dane pomiarowe zawsze obarczone są pewnym błędem losowym  $\mathbf{n}$  (szumem), dlatego należy uwzględnić jego obecność w procesie inwersji. Rzeczywiste wartości modelu  $\mathbf{q}^{true}$  nie są więc w konsekwencji wartościami prawdziwymi, tylko estymowanymi  $\mathbf{q}^{est}$ :

$$\mathbf{q}^{est} = \mathbf{q}^{true} + \mathbf{n}. \quad (4.1)$$

Zatem problem inwersji można rozpatrywać jako problem estymacji parametrów modelu  $\mathbf{q}^{est}$  (MEJU, 1994; FRIEDEL, 2003; DĘBSKI, 2004).

Sposób rozwiązania w dużej mierze zależy od ilościowej relacji między danymi pomiarowymi  $\mathbf{d}$  a parametrami modelu  $\mathbf{q}$  (SHARMA, 1997; DRAŻEWSKI, 2005).

Jeżeli  $\mathbf{d} > \mathbf{q}$ , to zagadnienie jest nadokreślone. Zadanie takie rozwiązuje się np. z zastosowaniem standardowych metod, opartych na osiągnięciu najlepszego dopasowania modelu do danych pomiarowych.

Dla  $\mathbf{d} = \mathbf{q}$  lub  $\mathbf{d} \approx \mathbf{q}$  zagadnienie jest równookreślone i metodą inwersji można osiągnąć jego dokładne rozwiązanie (jeśli  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ ).

Gdy  $\mathbf{d} < \mathbf{q}$ , to zagadnienie jest zawsze niedookreślone, a rozwiązanie niejednoznaczne. W takim przypadku zawsze dąży się do otrzymania modelu najbardziej prawdopodobnego lub zoptymalizowanego.

Aby wyeliminować niejednoznaczność modelu, konieczne jest narzucenie w procesie inwersji pewnych warunków granicznych kontrolujących

zmianę modelu. Mogą być one dwojakiego rodzaju (MACINNES i ZONGE, 1996):

- warunek gładkości otrzymanego modelu powoduje poszukiwanie modelu o stopniowo zmieniających się wartościach mierzonej wielkości, czyli ograniczona jest zmienność modelu;
- warunki zewnętrzne określane jako informacja *a priori* (np. informacja geologiczna) powodują poszukiwanie modelu jak najbardziej zbliżonego do założonego, przy jednoczesnej zgodności z danymi na akceptowalnym poziomie.

W procesie inwersji nieliniowej stosuje się metody optymalizacyjne. Parametry modelu  $q$  wyznacza się na podstawie pewnych kryteriów optymalizacji, np. przez znalezienie minimum funkcji celu. Funkcja taka jest z reguły kombinacją danych pomiarowych oraz teoretycznych, a także pewnych charakterystyk modelu (LOKE i LANE, 2002). Do znalezienia minimum funkcji celu najczęściej stosowana jest metoda najmniejszych kwadratów — inwersja z *normą*  $L_2$ . Na niej opiera się większość algorytmów inwersji stosowanych do rozwiązywania zagadnień geoelektrycznych.

#### 4.1. Rozwiązanie zadania prostego 1D

Rozwiązanie zadania prostego dla pomiarów elektrooporowych i elektromagnetycznych opiera się głównie na metodzie równań całkowych (MURRAY i in., 1999; ZHDANOV, 2002). W przypadku obu typów pomiarów techniki rozwiązania zadania prostego opisane są podobnymi regułami. Rozwiązanie zadania prostego pozwala prognozować — obliczać teoretyczne dane oporności pozornej  $\rho_a$  (pomiaru elektrooporowe) bądź wartości natężenia wtórnego pola magnetycznego  $H_s$  (pomiaru elektromagnetyczne) dla modelu warstwowego — modelowanie 1D.

Zadanie proste w pomiarach elektrooporowych dla układu Schlumbergera jest dane jako (CONSTABLE i in., 1987; BINLEY i KEMNA, 2005):

$$\rho_a = \left( \frac{AB}{2} \right)^2 \int_0^\infty T_1(\lambda_o) J_1 \left( \frac{AB}{2} \lambda_o \right) \lambda_o d\lambda_o, \quad (4.2)$$

gdzie:

- $J_1$  — funkcja Bessela 1. rodzaju 1. rzędu;
- $AB/2$  — połowa odległości między elektrodami prądowymi A i B [m];
- $\lambda_o$  — parametr elektrody;
- $T_1$  — funkcja transformująca oporność; można ją wyznaczyć z zależności:

$$T_i = \frac{T_{i+1} + \rho_i \tanh(\lambda_o h_i)}{1 + T_{i+1} \frac{\tanh(\lambda_o h_i)}{\rho_i}}, \quad (4.3)$$

gdzie:

- $\rho_i$  i  $h_i$  — oporność i miąższość  $i$ -tej warstwy (CONSTABLE i in., 1987; VEDANTI i in., 2005).

Podczas pomiarów elektromagnetycznych przez cewkę odbiorczą mierzone jest bezpośrednio wtórne pole magnetyczne, będące odpowiedzią ośrodka na zadany sygnał, które przeliczane jest na wartość przewodności pozornej. Wartości teoretyczne natężenia wtórnego pola magnetycznego  $H_s$  dla modelu odpowiedzi są rozwiązywane zgodnie z relacją (FARQUHARSON i OLDENBURG, 1996; ZHDANOV, 2002):

$$H_s(\rho(z), f) = s_c^3 \int_0^\infty R_0(\rho(z), \lambda_e, f) \frac{\lambda_e^3}{\alpha_e} e^{-2\alpha_e h_e} J_0(\lambda_e s_c) d\lambda_e, \quad (4.4)$$

gdzie:

- $R_0$  — zespolony współczynnik ugięcia; łączy w sobie zależność między opornością  $\rho$  i głębokością  $z$ ;
- $s_c$  — odległość między cewkami [m];
- $h_e$  — wysokość cewek nad powierzchnią Ziemi [m];
- $\alpha_e$  i  $\lambda_e$  — parametry związane z liczbą falową, przy czym  $\alpha_e$  jest wyrażone przez współczynniki przenikalności magnetycznej i dielektrycznej;
- $f$  — częstotliwość fali elektromagnetycznej [Hz];
- $J_0$  — funkcja Bessela 1. rodzaju 0. rzędu.

W przypadku rozwiązania zadania prostego dla metod elektromagnetycznych nie zawsze jest możliwe bezpośrednie zastosowanie metod równań całkowych. Stosuje się wtedy technikę lokalizacji nieliniowej (LN), która opiera się na przekształceniach równań Maxwella. Rozwiązanie daje w konsekwencji przybliżone wartości natężenia wtórnego pola magnetycz-

nego  $H_s$  (MURRAY i in., 1999; KIM i in., 2004):

$$H_s \approx -i\mu \sum_k \Delta\sigma_k \gamma_k E_k \iint G_H(\rho, z) \rho d\rho dz, \quad (4.5)$$

gdzie:

$G_H$  — magnetyczna funkcja Greena,  
 $\Delta\sigma$  — zmiana przewodności elektrycznej [S/m],  
 $\gamma$  — wielkość zawierająca elektryczną funkcję Greena,  
 $\mu$  — przenikalność magnetyczna ośrodka [H/m],  
 $E$  — wartość natężenia pola elektrycznego tła [A/m],  
 $k$  — oznacza  $k$ -tą warstwę.

Wyznaczone elementy modelu odpowiedzi są następnie stosowane do obliczenia zadania odwrotnego.

## 4.2. Rozwiązanie zadania prostego 2D

Rozwiązanie zadania prostego dla inwersji 2D zakłada zmiany właściwości elektrycznych wzdłuż osi  $x$  (linia pomiarowa) w funkcji głębokości  $z$ . Jednocześnie zakłada się, że wzdłuż prostopadłego kierunku właściwości się nie zmieniają — są stałe. Rozkład przewodności elektrycznej w takim ośrodku w funkcji długości profilu  $x$  i głębokości  $z$  opisuje równanie Poissona (OLDENBURG i LI, 1994; BINLEY i KEMNA, 2005):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma \frac{\partial V}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \sigma \frac{\partial V}{\partial z} \right) - k_l^2 \sigma V = \\ = -\frac{I}{2} \delta(x) \delta(z), \end{aligned} \quad (4.6)$$

gdzie:

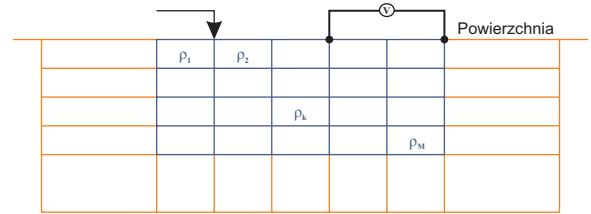
$V$  — potencjał elektryczny [V],  
 $I$  — natężenie prądu [A],  
 $k_l$  — liczba falowa,  
 $\delta$  — delta Diraca.

W zagadnieniach geoelektrycznych równanie (4.6) rozwiązuje się metodą elementów skończonych lub różnic skończonych.

Metoda elementów skończonych, opracowana w 1943 r. przez R. Couranta, jest metodą uniwersalną i w zagadnieniach geoelektrycznych

stosowana jest do rozwiązywania równań różniczkowych przy złożonej geometrii ośrodka i w środowiskach niejednorodnych (ZIENKIEWICZ, 1972).

Z matematycznego punktu widzenia polega ona na wyznaczeniu specjalnych funkcji węzłowych  $\varphi_i(x)$ , przy czym funkcje te są różne od zera tylko w niewielkiej części  $v_i$  obszaru  $v$ , w którym poszukujemy rozwiązania. Wymaga to dyskretyzacji analizowanego obszaru na podobszary — elementy (rys. 4.2).



Rys. 4.2. Podział modelu na elementy dyskretyzujące ośrodek (OLDENBURG i in., 1998)

Wewnątrz elementów określamy funkcje węzłowe  $\varphi_i$  zapewniające ciągłość rozwiązania zadania na granicy elementów. Stosowane funkcje węzłowe są najczęściej wielomianami, elementy zaś — prostymi figurami geometrycznymi o stałej wartości, np. oporności. Zakłada się, że elementy połączone są z sobą w skończonej liczbie punktów znajdujących się na ich obwodach. Natomiast równania różniczkowe opisujące badane zjawisko fizyczne przekształca się do równań metody elementów skończonych za pomocą tzw. funkcji wagiowych. Liczba równań dla elementu odpowiada liczbie węzłów na obwodzie przemnożonej przez liczbę nieznanymi parametrów modelu. Następnie rozwiązuje się układy równań we wszystkich elementach, otrzymując poszukiwane wielkości fizyczne.

Metodę różnic skończonych zaproponował A. Thom w latach dwudziestych XX w. do rozwiązania nieliniowego równania hydrodynamicznego. Metoda oparta jest na przybliżeniach, które pozwalają na zastąpienie równania różniczkowego równaniem różnic skończonych. Przybliżenia te mają formę algebraiczną i wiążą wartość zmiennej zależnej w punkcie węzłowym rozwiązania z wartościami w kilku sąsiednich



punktach węzłowych. Rozwiązanie metodą różnic skończonych zamyka się w trzech etapach (ANTAL, 2003):

- podzieleniu regionu rozwiązania na siatkę węzłów;
- przybliżeniu danego równania różniczkowego przez równoważne równanie różnicowe, co odpowiada zależności zmiennej zależnej w punkcie regionu rozwiązania od jej wartości w punktach sąsiednich;
- rozwiązywaniu równań różnicowych.

Metoda różnic skończonych jest szybsza i łatwiejsza w realizacji niż metoda elementów skończonych. Są jednak kłopoty z dopasowaniem siatki do obszaru, a także trudności z warunkami brzegowymi, co często skutkuje małą dokładnością rozwiązania. S. MACINNES i K.L. ZONGE (1996) wskazują, że metoda różnic skończonych nie daje dobrych wyników w przypadku dużych deniwelacji terenu i proponują, by w takich przypadkach stosować metodę elementów skończonych.

### 4.3. Rozwiązanie zadania odwrotnego 1D

Rozwiązania oparte są na metodach: Gaussa-Newtona, Marquardta-Levenberga i Occama. Wykorzystywane są w programie interpretacyjnym EMIGMA do inwersji 1D danych elektromagnetycznych.

Metoda Gaussa-Newtona polega na minimalizacji sumy kwadratów różnic między wartościami teoretycznymi wynikającymi z modelu  $\mathbf{q}$  a wartościami zaobserwowanymi  $\mathbf{d}$ ; nazywana jest liniową metodą najmniejszych kwadratów. Zastosowano w niej **algorytm Gaussa-Newtona**, znany jako rozwiązanie Gaussa-Newtona (LINES i TREITEL, 1984; ASTER i in., 2005):

$$\Delta \mathbf{q} = (\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{g}, \quad (4.7)$$

gdzie:

$\Delta \mathbf{q}$  — wektor perturbacji modelu rzeczywistego (wektor poprawy),

$\mathbf{J}$  — macierz jacobianu,

$\mathbf{J}^T$  — transponowana macierz jacobianu,

$\mathbf{J}^T \mathbf{J}$  — macierz modelu matematycznego,

$\mathbf{g} = (g_1, g_2, g_3, \dots, g_N)^T$  — wektor residuów (reszt, rozbieżności); reprezentuje różnicę między odpowiedzią modelu startowego a danymi obserwacyjnymi.

Metoda Gaussa-Newtona jest najprostszym rozwiązaniem zadania odwrotnego, a zadowalające wyniki może dać jedynie w przypadku struktur mało skomplikowanych i przy braku ciał zaburzających (INMAN, 1975).

Metoda Marquardta-Levenberga opiera się na zmodyfikowanym algorytmie Gaussa-Newtona. Modyfikacja polega na dodaniu do macierzy modelu matematycznego  $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$  mnożnika Lagrange'a  $\lambda_L$ , zwanego również czynnikiem tłumienia lub czynnikiem Marquardta (MARQUARDT, 1963, 1970). W efekcie uzyskuje się **algorytm Marquardta-Levenberga**:

$$\Delta \mathbf{q}_i = (\mathbf{J}_i^T \mathbf{J}_i + \lambda_L \mathbf{I})^{-1} \mathbf{J}_i^T \mathbf{g}_i, \quad (4.8)$$

gdzie:

$\mathbf{I}$  — macierz jednostkowa (LOKE, 2004),

$i$  — wskaźnik, oznacza  $i$ -tą iterację.

Mnożnik Lagrange'a tłumি magnitudę zmian parametrów modelu. W procesie inwersji, w trakcie kolejnych iteracji dobierane są coraz mniejsze jego wartości, do momentu aż błąd niedopasowania modelu przestanie maleć (LINES i TREITEL, 1984).

Metoda ta, nazywana również metodą regresji grzbietowej (INMAN, 1975), umożliwia nie tylko minimalizację sumy kwadratów, ale również minimalizuje kombinację wielkości wektora residuów  $\mathbf{g}$  oraz wektora perturbacji modelu rzeczywistego  $\Delta \mathbf{q}$  (LOKE, 2004). Daje dobre rozwiązania w przypadku modeli o małej liczbie parametrów, np. sondowania elektrooporowe, a w przypadku dużej liczby danych pomiarowych może powodować ich nierówną dystrybucję, szczególnie z chwilą pojawiania się wartości ekstremalnych (CONSTABLE i in., 1987).

Metoda inwersji Occama opiera się na **algorytmie Occama**. Praktyczny algorytm generujący wygładzone modele warstw płasko-równoległych zaprezentowali między innymi S.C. CONSTABLE i in. (1987) i znalazł on zastosowanie w oprogramowaniu EMIGMA v.7.8 (*Instrukcja obsługi programu EMIGMA v.7.8*). Dla



$i$ -tej iteracji układ równań — algorytm Occama przedstawia się następująco:

$$\mathbf{q}_i = \left[ (\mathbf{W}\mathbf{J}_{i-1})^T (\mathbf{W}\mathbf{J}_{i-1}) + \lambda_L \mathbf{L}^T \mathbf{L} \right]^{-1} (\mathbf{W}\mathbf{J}_{i-1})^T \mathbf{W}\mathbf{d}_{i-1}^w, \quad (4.9)$$

gdzie:

$\mathbf{W}$  — diagonalna macierz wagowa z odwrotnościami odchyłeń standardowych na przekątnej;

$\mathbf{L}$  — macierz szorstkości lub numeryczny operator Laplace'a z „1” na przekątnej i „-1” pod przekątną (CONSTABLE i in., 1987; ASTER i in., 2005);

$\mathbf{d}^w$  — wektor danych wymodelowanych;

$i, i-1$  — oznaczają następujące po sobie iteracje (odpowiednio: bieżąca i poprzednia).

Jeśli zastąpi się dyskretny laplasjan macierzą jednostkową oraz przyjmie odchylenie standardowe równe jedności, to równanie Occama sprowadzi się do postaci algorytmu Marquardta-Levenberga. Jednakże zamiast wektora perturbacji modelu  $\Delta \mathbf{q}$  i wektora residuów  $\mathbf{g}$  podczas inwersji używa się wektora parametrów modelu rzeczywistego  $\mathbf{q}$  i wektora danych wymodelowanych  $\mathbf{d}^w$ . Metoda ta w praktyce optymalizuje rozmiar kroku podczas iteracji, jednocześnie zachowując wydajność obliczeniową, co sprawia, że rozwiązanie algorytmu jest stabilne i szybkozbieżne do modelu końcowego (CONSTABLE i in., 1987).

#### 4.4. Rozwiązanie zadania odwrotnego 2D

Rozwiązania w programie interpretacyjnym Res2Dinv opierają się najczęściej na dwóch metodach — metodzie inwersji gładkiej oraz metodzie blokowej, rzadziej zaś na metodach Gaussa-Newtona, Marquardta-Levenberga i Occama.

Metoda inwersji gładkiej (ang. *smoothness-constrained least-squares*) sprowadza się do niewielkiej modyfikacji metody Marquardta-Levenberga, polegającej na dodaniu macierzy wygładzającej  $\mathbf{C}$  (filtr wygładzający). Uzyskany **algorytm smoothness-constrained least-squares** ma następującą postać (LOKE i DAHLIN, 2002; ASTER i in., 2005):

$$\Delta \mathbf{q}_i = (\mathbf{J}_i^T \mathbf{J}_i + \lambda_L \mathbf{C})^{-1} \mathbf{J}_i^T \mathbf{g}_i - \lambda_L \mathbf{C} \mathbf{r}, \quad (4.10)$$

gdzie:

$\mathbf{r}$  — wektor zawierający logarytm z wartości oporności modelu (Instrukcja obsługi programu Res2Dinv).

Dodanie macierzy  $\mathbf{C}$  przemnożonej przez czynnik tłumienia  $\lambda_L$  do macierzy modelu matematycznego  $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$  prowadzi do wygładzenia wektora perturbacji  $\Delta \mathbf{q}$ . Drugi człon z macierzą  $\mathbf{C}$  powoduje narzucenie warunku gładkości bezpośrednio na wartości parametrów modelu i dodawany jest tylko w sytuacjach, gdy dane pomiarowe są silnie zakłócone przez szумы (LOKE i LANE, 2002) i gdy rozwiązywany problem uzasadnia przyjęte założenia gładkich zmian oporności.

Metoda inwersji gładkiej jest używana w dwu- i trójwymiarowej inwersji oporności i wykorzystana jest w programie interpretacyjnym Res2Dinv firmy Geotomo Software ([www.geoelectrical.com](http://www.geoelectrical.com)). Jej celem jest iteracyjna minimalizacja wektora niedopasowania. W każdej iteracji obliczany jest wektor perturbacji  $\Delta \mathbf{q}_i$ , nakładany na model wyjściowy:

$$\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_{i-1} + \Delta \mathbf{q}_i, \quad (4.11)$$

gdzie:

$\mathbf{q}_i$  — model ośrodka dla  $i$ -tej iteracji,

$\mathbf{q}_{i-1}$  — model ośrodka dla iteracji poprzedzającej lub modelu startowego  $\mathbf{q}_0$ .

Inwersja kończy się, gdy niedopasowanie między modelem a jego odpowiedzią osiągnie wartość zadowalającą bądź też, gdy kolejne iteracje nie wnoszą już większych zmian do modelu końcowego. Prekursorami tej metody byli M.H. LOKE i R.D. BARKER (1995).

Metoda ta polegająca na minimalizacji zmian oporności między sąsiednimi blokami pseudo-sekcji, powoduje wygładzenie modelu. Składowe macierzy  $\mathbf{C}$  — horyzontalna ( $\mathbf{C}_x$ ) i wertykalna ( $\mathbf{C}_z$ ) wraz z głębokością rosną, zatem proces inwersji staje się bardziej stabilny (SASAKI, 1994). Składowe macierzy  $\mathbf{C}$  mogą być dobierane albo automatycznie w procesie inwersji, albo też przez użytkownika. Wprowadzenie wartości ilorazu  $\mathbf{C}_z/\mathbf{C}_x > 1,0$  pozwala uwypuklić w modelu struktury pionowe, a wprowadzenie wartości ilorazu  $\mathbf{C}_z/\mathbf{C}_x < 1,0$  — struktury poziome (LOKE i BARKER, 1995; *Instrukcja obsługi programu*

*Res2Dinv*). Dzięki temu uzyskany po inwersji model opornościowy wyraźniej odzwierciedla budowę geologiczną z chwilą, gdy oporność gruntu zmienia się stopniowo, w sposób ciągły. Metoda ta zatem z powodzeniem może być stosowana przy inwersji danych oporności pozornej pochodzących z obszarów występowania skażeń, w tym również ropopochodnych (DRAŻEWSKI, 2005).

W metodzie inwersji gładkiej stosowane są trzy rozwiązania (LOKE i BARKER, 1996; LOKE i DAHLIN, 1997):

- metoda oparta na technice Gaussa-Newtona — w trakcie każdej iteracji przeliczana jest macierz jacobianu  $J$ ; czas trwania procesu inwersji jest stosunkowo długi;
- metoda *quasi*-Newtona — jacobian  $J$  obliczany jest tylko dla pierwszej iteracji, w następnych zaś jest aproksymowany; proces inwersji jest znacznie skrócony;
- metoda kombinowana — macierz  $J$  przeliczana jest dla pierwszych dwóch lub trzech iteracji, a dla następnych aproksymowana; autorzy uważają, że stanowi ona zadowalający kompromis między szybkością obliczeń a dokładnością uzyskanego modelu.

Wymienione trzy techniki stosowane są w zależności od liczby danych i mocy obliczeniowej komputera. Jeżeli danych jest zbyt dużo, a moc komputera mała, to wskazane jest stosowanie metody *quasi*-Newtona bądź kombinowanej.

Metoda inwersji gładkiej oraz opisane przy inwersji 1D metody Occama, Marquardta-Levenberga oraz Gaussa-Newtona zaliczane są do grupy metod optymalizacyjnych z *normą*  $L_2$ . Prowadzą one do stworzenia modelu z łagodnymi zmianami wartości parametru. Sprawdzają się, gdy parametry te zmieniają się łagodnie i stopniowo, oraz gdy dane pomiarowe obciążone są gaussowskim albo stochastycznym rozkładem błędów (WASILEWSKA, 2005). W przeciwnym razie, np. występowania ostrych zmian

granic geologicznych czy wartości izolowanych, doprowadzają do rozwiązań niestabilnych, ponieważ wszystkie punkty pomiarowe, w tym wartości izolowane, traktowane są równoważnie (LOKE, 2004).

Aby wyostrzyć granice między strukturami geologicznymi, ograniczyć wpływ wartości izolowanych (odstających od zbioru danych), a także zmniejszyć wpływ dużych różnic między wartościami modelu, stosuje się metodę blokową, zwaną także metodą optymalizacji z *normą*  $L_1$  lub wyostrzającą (ang. *robust*), (CLAERBOUT i MUIR, 1973; MENKE, 1989; PRESS i in., 1992; PARKER, 1994). Algorytm inwersji blokowej opisany jest wzorem (FARQUHARSON i OLDENBURG, 1998; LOKE i in., 2003):

$$\Delta q = (J_i^T R_d J_i + \lambda_{Li} W^T R_q W)^{-1} J_i^T R_d g_i - \lambda_{Li} W^T R_q W q_{i-1} \quad (4.12)$$

Macierz wagowa  $W$  jest macierzą z odwrotnościami błędów pomiaru na przekątnej. Macierze  $R_d$  i  $R_q$  są zdefiniowane jako:

$$R_d = \text{diag}\{g_1/d_1, g_2/d_2, \dots, g_N/d_N\}, \quad (4.13)$$

$$R_q = \text{diag}\{g_1/q_1, g_2/q_2, \dots, g_N/q_N\}, \quad (4.14)$$

gdzie:

$R_d$  — macierz diagonalna z ilorazami współrzędnych wektorów  $g$  i  $d$  na przekątnej,

$R_q$  — macierz diagonalna z ilorazami współrzędnych wektorów  $g$  i  $q$  na przekątnej.

Zastosowanie macierzy wagowej powoduje, że różne elementy w wektorach residuów i perturbacji modelu rzeczywistego w procesie inwersji są w przybliżeniu wyważone. W rezultacie inwersja zmierza do tworzenia modeli składających się z obszarów o stałej wartości oporności — tworzą się więc struktury blokowe (FARQUHARSON i OLDENBURG, 1998; LOKE i in., 2003).

# 5

## Niejednoznaczność rozwiązania w metodach geofizycznych

Niejednoznaczność rozwiązania w metodach geofizycznych, w tym i geoelektrycznych, nierozwalnie związana jest z niepewnościami. Pojawiają się one na wszystkich etapach badań, począwszy od pomiarów, przez opracowywanie wyników, konstrukcje modeli ośrodka, aż do interpretacji. Zawsze należy je uwzględnić (ZUBEREK, 2010).

Na etapie realizacji pomiarów niepewność wynika z błędu pomiaru, który definiowany jest jako różnica między wartością rzeczywistą mierzonej wielkości a wielkością mierzoną. Na błąd pomiarowy składają się: charakter mierzonej wielkości, dokładność przyrządu i warunki pomiaru. Dokładność przyrządu określana jest jako wielkość odchylenia wartości pomierzonej od jej wartości rzeczywistej. Błędy popełniane w trakcie pomiaru dzieli się na systematyczne i losowe. Te pierwsze eliminuje się przez odpowiednie procedury kalibracyjne, a błędy losowe można ograniczać np. przez wielokrotny pomiar w identycznych warunkach. Zagadnieniem dokładności pomiarów, ustalaniem standardów pomiarowych i oceną niepewności zajmuje się metrologia (KIRKUP i FRENKEL, 2006).

Na etapie opracowywania wyników pomiarów można się spotkać z niepewnością wynikającą z konieczności interpolacji lub ekstrapolacji. Niepewność interpolacji zależy od zastosowanego algorytmu i zazwyczaj rośnie z odległością od punktu, w którym wykonano pomiar. Można ją zmniejszyć, zagęszczając siatkę pomiarową (ZUBEREK, 2010). Niepewność ekstrapolacji jest zawsze większa niż niepew-

ność interpolacji. Rozbieżność między wartościami obserwowanymi a ekstrapolowanymi w dużym stopniu zależy od przyjętego modelu, a błąd może szybko wzrastać, co powoduje zwiększenie niepewności. Zmiana procedury pomiarowej tej niepewności najczęściej się nie zmniejsza (ZUBEREK, 2010).

Na etapie konstrukcji modelu, aby go można było opisać i zrozumieć jego działanie, zazwyczaj zachodzi konieczność wprowadzania pewnych uproszczeń. H.N. POLLACK (2003) dzieli modele na koncepcyjne, fizyczne i numeryczne. Modele koncepcyjne polegają na opisie systemu, jego części składowych i ich współdziałaniu. Przyjęcie odpowiedniego modelu koncepcyjnego ma fundamentalne znaczenie w geofizyce, a niepewność w jego wykorzystaniu wg W.M. ZUBERKA (2010) może wynikać ze zbyt dużego uproszczenia i ograniczenia liczby i zmienności uwzględnianych parametrów oraz z niewłaściwego poznania lub koncepcji działania systemu. Model koncepcyjny stanowi podstawę do konstruowania modeli fizycznych i numerycznych. Modele fizyczne w geofizyce mają istotne znaczenie jedynie wtedy, gdy pozwalają poznać charakter i działanie jakiegoś procesu. Ich stosowanie jest jednakże utrudnione ze względu na występujący efekt skali. Od kilku lat natomiast na szeroką skalę wykorzystywane są modele numeryczne, które opierają się na rozwiązaniu zadania odwrotnego, czyli inwersji.

Każde rozwiązanie zadania odwrotnego jest niejednoznaczne. Wiąże się to z tym, że różne ośrodki geologiczne mogą generować bardzo zbliżone sygnały. Analizując rozwiązania wyni-

kające z inwersji, należy uwzględnić, że (ASTER i in., 2005):

- może nie być modelu, który dokładnie odwzorza uzyskane wyniki; może to być związane zarówno z przybliżeniami w stosowanych algorytmach, jak i z obecnością szumów w danych pomiarowych;
- jeśli rozwiązanie istnieje, to może występować niejednoznaczność rozwiązania, nawet przy znacznej liczbie danych i dużym zagęszczeniu punktów pomiarowych;
- procedury obliczeniowe mogą być bardzo niestabilne, tzn. małe zmiany w wynikach pomiarów będą prowadziły do znacznych zmian parametrów modelu, co może wynikać ze złego uwarunkowania układu równań lub inwersji.

Często, aby uzyskać rozwiązanie, konieczne jest nałożenie pewnych ograniczeń na poszukiwany model, co nazywane jest regularyzacją. Uzyskany wtedy model będzie zawsze obciążony. Oznacza to (ASTER i in., 2005), że jego parametry nie są prawdziwym rozwiązaniem i mogą być jedynie zbliżone do wartości rzeczywistych.

Zasada niejednoznaczności rozwiązania zadania odwrotnego mówi, że jest wiele możliwych modeli opornościowych ośrodka mających to samo lub bardzo podobne rozwiązanie. Wynika to z osiągnięcia minimum lokalnego przez funkcję celu w procesie inwersji, niebędącego minimum globalnym. Funkcja może mieć wiele minimów, które przy złej interpretacji uważane będą za globalne. Trudno jednak odszukać mini-

mum globalne, jeżeli minima lokalne będą zbliżonej wielkości. Minimalizowany w procesie inwersji ogólny model funkcji celu musi być modelem elastycznym, co generuje różne modele ośrodka. Bardzo ważne jest zatem właściwe dobranie i sprecyzowanie funkcji celu, np. dołączając informacje o ograniczeniach rozkładu oporu oparte na wcześniejszym rozpoznaniu geologicznym. Można także narzucić warunki gładkości (RUDZKI, 2002; MENDECKI, 2009).

Uzyskany w procesie inwersji model może nie odpowiadać rzeczywistej sytuacji (OLDENBURG i LI, 1994). Przejścia między anomaliami mogą być bądź ostrzejsze, bądź też łagodniejsze niż to jest faktycznie, a efektem tego jest np. redukcja lub zwiększenie głębokości ich zalegania.

Zdaniem W.M. ZUBERKA (2010), dla oceny niepewności przy inwersji nieliniowej wygodnym rozwiązaniem jest podejście probabilistyczne w ujęciu Bayesa. Model stanowi tu zmienna losowa, a rozwiązaniem zadania odwrotnego jest rozkład prawdopodobieństwa jego parametrów. W tym ujęciu uwzględnia się wszystkie wcześniej dostępne *a priori* informacje o modelu i łącznie z wynikami pomiarów poszukuje się rozkładu prawdopodobieństwa *a posteriori* jego parametrów. Rozwiązanie w ujęciu Bayesa dostarcza wielu modeli o różnym prawdopodobieństwie, z których można wybrać jeden o maksymalnym prawdopodobieństwie *a posteriori*, a następnie określić zakres niepewności obliczonych jego parametrów i oszacować jego wiarygodność.

# 6

## Uzupełniające metody badań

### 6.1. Metoda atmogeochemiczna

Zastosowano metodę polegającą na zasysaniu powietrza gruntowego i jego analizie pod kątem określenia występowania par węglowodorów. W sposób jakościowy pozwala ona stosunkowo szybko określić stopień zanieczyszczenia gruntu, zasięg zanieczyszczeń, a także kierunek ich migracji (RYCHLICKI i in., 2001; FAFAFA, 2005). Użytych wyników nie można jednak odnieść do standardów normatywnych, gdyż nie ma bezpośredniej matematycznej zależności między koncentracją par węglowodorów w powietrzu gruntowym a zawartością węglowodorów w gruncie lub wodzie podziemnej (SOLECKI i MACUDA, 2004). Z tego względu metodę atmogeochemiczną można stosować jako metodę pomocniczą i uzupełniającą. Z powodzeniem może być zastosowana do (FONNUM i in., 1998; MAREŠ i in., 2002; SOLECKI i MACUDA, 2004; KVAPIL i in., 2008):

- potwierdzenia obecności zanieczyszczeń węglowodorowych w gruntach;
- wstępnego oszacowania powierzchni skażonego terenu;
- wyznaczania obszarów o najwyższym skażeniu;
- opracowania map rozkładu koncentracji par zanieczyszczeń węglowodorowych;
- zaplanowania bardziej szczegółowych badań opartych na analizie laboratoryjnej.

Z bardzo dobrymi rezultatami używa się metody atmogeochemicznej, wykrywając wycieki paliw typu etylina (FAFAFA i in., 2000; FAFAFA i SOLECKI, 2006).

Metoda atmogeochemiczna ma także wiele ograniczeń, a do najistotniejszych z nich należą (FAFAFA, 2007; FAFAFA i in., 2006):

- głębokość pomiaru uzależniona jest od głębokości zalegania zwierciadła wód gruntowych; pomiary muszą być wykonane w strefie aeracji;
- na rejestrowane wartości stężeń par węglowodorowych mają wpływ warunki atmosferyczne; generalnie, im większa wilgotność gruntu i niższa temperatura, tym niższy poziom wskazań i nieco mniejszy zasięg skażenia;
- zatykanie otworów perforacyjnych w sondzie pomiarowej przez frakcje ilaste; uniemożliwia to zassanie powietrza gruntowego i wykonanie pomiaru.

Pomiary najczęściej realizuje się w siatce kwadratów lub trójkątów o boku 0,5—50 m, w zależności od wielkości badanego obszaru i warunków hydrogeologicznych. W ośrodku słabo przepuszczalnym i przy niskim współczynniku filtracji rzędu  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  m/s punkty pomiarowe powinny być lokalizowane blisko siebie, w granicach 0,5—2,0 m.

### 6.2. Pomiary geodezyjne

**Pomiary sytuacyjno-wysokościowe** — zastosowano metodę pozycjonowania satelitarnego GPS RTK oraz metodę tachimetryczną. Pomiary wykonano aparaturą firmy Trimble z odbiornikami



kiem dwuczęstotliwościowym 5700 oraz tachimetrem elektronicznym Zeiss Eltra R55.

**Pomiary wysokościowe** — zastosowano metodę niwelacji technicznej. Pomiary wykonano niwelatorem samopoziomującym Zeiss DiNi 12.

Pomiary geodezyjne wykonał autor niniejszej monografii.

### 6.3. Badania laboratoryjne

Kompleks badań laboratoryjnych obejmował:

- **Oznaczenie zawartości węglowodorów** — zastosowano metodę chromatografii gazowej. Oznaczenia wykonano na chromatografie gazowym z detektorem TIDX. Analizy chromatograficzne wykonywano z programowym narostem temperatury: temperatura początkowa 50°C, narost 8°C/min do temperatury 320°C. Zawartość substancji ropopochodnych obliczano na podstawie sumy sygnałów węglowodorów (C<sub>6</sub>—C<sub>35</sub>) względem mieszaniny wzorcowej (oleju napędowego w *n*-heksanie). Badania wykonane zostały we współpracy z Instytutem Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej.
- **Oznaczenie zawartości pierwiastków metalicznych** — zastosowano metodę płomieniowej absorpcji atomowej (ASA) z uży-

ciem spektrometru SOLAAR M6 firmy UNICAM. Badania wykonano w płomieniu acetylen — powietrze i w płomieniu podtlenek azotu — acetylen. Badania przeprowadzono w Laboratorium Analiz Gleb, Gruntów i Skał Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego.

- **Oznaczenie składu mineralnego** — zastosowano metodę wzorców z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego Philips PW 3710 z monochromatorem grafitowym. Analiza rentgenogramów została wykonana za pomocą programu X'Pert. Badania przeprowadzono w Pracowni Rentgenowskiej Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego.
- **Wyznaczenie elektrycznej oporności właściwej w funkcji wilgotności** — zastosowano metodę dwuelektrodową w trybie czteroprzewodowym. Badania autor niniejszej monografii wykonał w laboratorium Katedry Geologii Stosowanej Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Metodykę badań prezentuje rozdział 9 pracy.
- **Wyznaczenie elektrycznej przewodności właściwej w funkcji stężenia kwasu cytrynowego** — pomiary wykonał autor monografii konduktometrem mikrokomputerowym SC300 Slandi, w laboratorium Katedry Geologii Stosowanej Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Metodykę badań przedstawiono w rozdziale 9 niniejszej pracy.



## Modele geoelektryczne ośrodka gruntowo-wodnego zanieczyszczonego produktami ropopochodnymi

Pod wpływem zanieczyszczeń ropopochodnych skład granulometryczny ośrodka gruntowego nie ulega zmianie. Współczynniki filtracji w ośrodku czystym przy różnej zawartości frakcji żwirowej, piaszczystej i ilastej nie odzwierciedlają jednak przepuszczalności w ośrodku zanieczyszczonym.

Skażenie ośrodka gruntowo-wodnego produktami ropopochodnymi w zależności od ich składu fazowego, a także położenia zwierciadła wód gruntowych oraz budowy geologicznej powoduje zmianę jego mierzonych parametrów fizycznych, jak: oporność elektryczna, elektryczna przewodność właściwa, ładowalność czy też względna przenikalność elektryczna (DAVIS i ANNAN, 1989; MODIN i in., 1997; SAUCK, 1998; SAUCK i in., 1998; BUSELLI i LU, 2001; ATEKWANA i in., 2002; SLOB i in., 2002; GOŁĘBIEWSKI, 2004; ŻOGAŁA i in., 2008a, 2009a, 2009b, 2009c; GOŁĘBIEWSKI i in., 2010). Znajomość tych parametrów jest konieczna do rozpoznania, okonturowania i monitoringu stref zanieczyszczonych z zastosowaniem metod geoelektrycznych.

Właściwości elektryczne ośrodka porowego skażonego, a szczególnie piasków, zależą przede wszystkim od stopnia nasycenia przestrzeni porowej wodą, powietrzem i węglowodorami (ATEKWANA i in., 2000; CARCIONE i SERANI, 2000; CARCIONE i in., 2003). Przewodność elektryczną ośrodka geologicznego  $\sigma_a$ , którego przestrzeń porowa wypełniona jest cieczą złożową o przewodnictwie  $\sigma_p$ , w uproszczeniu można zapisać jako (DACHNOW, 1953):

$$\sigma_a = \frac{3K_p}{3 - K_p} \sigma_p, \quad (7.1)$$

gdzie:

$K_p$  — zawartość w jednostce objętości ośrodka płynów złożowych o przewodności elektrycznej  $\sigma_p$ .

Zmiana składu chemicznego płynu wypełniającego przestrzeń porową powoduje więc zmianę jego przewodności elektrycznej. Węglowodory i produkty węglowodorowe mają oporność elektryczną rzędu  $10^6$ — $10^9 \Omega\text{m}$  (tabela 2.4), a ropa naftowa nawet do  $10^{16} \Omega\text{m}$  (tabela 2.3), a zatem są izolatorami. Można więc oczekiwać, że skażenia ropopochodne spowodują znaczny wzrost oporności i jednoczesny spadek przewodności elektrycznej.

Skażenia NAPL, gdy dostaną się do gruntu, mogą wywołać jednak wiele różnorodnych reakcji prowadzących zarówno do spadku, jak i wzrostu przewodności elektrycznej albo też te dwa efekty mogą wystąpić jednocześnie i wtedy nie powodują zmian w mierzonej przewodności elektrycznej (MONIER-WILLIAMS, 1995; MARTINHO i in., 2010).

W.A. SAUCK (2000), a także E.A. ATEKWANA i in. (2000) wskazują na dwa możliwe modele zachowania się węglowodorów w ośrodku gruntowo-wodnym:

- model wysokooporowy (prosty, warstwy izolującej, tradycyjny);
- model niskooporowy (warstwy wysokoprzewodzącej).

Późniejsza praca V. CHE-ALOTA i in. (2009) łączy te dwa modele w jeden — koncepcyjny.

### 7.1. Model wysokooporowy

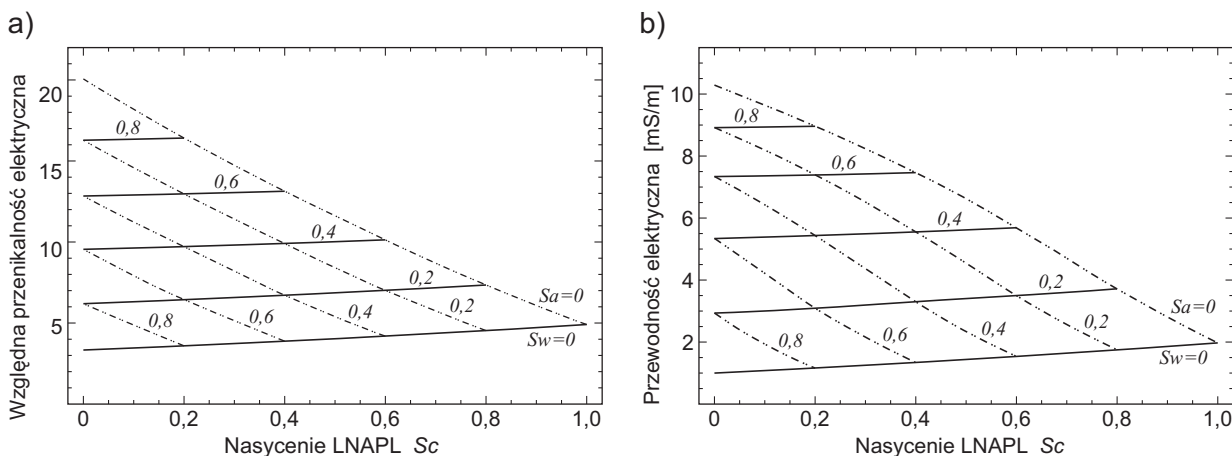
Model ten zaproponowany został przez O. MAZÁČA i in. (1990) i jest tradycyjnie akceptowalny (WERKEMA i in., 2003). Opiera się na izolacyjnych właściwościach ropy naftowej i jej produktów, jednak nie uwzględnia w pełni: wpływu czasu, migracji NAPL i wody, a także dopływu wody, np. z opadów deszczu, oraz efektów biodegradacji. Zgodnie z nim, w strefie aeracji, w trakcie grawitacyjnej migracji, zanieczyszczenia węglowodorowe sukcesywnie wypierają z przestrzeni porowej powietrze, a w strefie wzniosu kapilarnego i saturacji — wody gruntowe. Ilość przemieszczonej wody zależy od: właściwości gruntu, właściwości NAPL, względnej przenikalności NAPL oraz od ciśnienia kapilarnego (FRIED i in., 1979). Zdaniem J.E. SMITHA i R.W. GILLHAMA (1994), a także M. MONIERA-WILLIAMSA (1995), powoduje to spadek napięcia międzyfazowego i zmniejszenie się strefy wzniosu kapilarnego, a z tym wiąże się obserwowany spadek przewodności elektrycznej. Zastępowanie, w trakcie grawitacyjnej migracji, fazy wodnej jako stałej fazy zwilżającej przez NAPL wiąże się ze spadkiem łączności hydraulicznej. Według M. MONIERA-WILLIAMSA (1995), to jedna z przyczyn wyraźnego obniżenia przewodności elektrycznej. H. VANHALA (1997a) dodatkowo wskazuje, że

produkty NAPL mogą zmniejszać, a nawet usuwać warstwę podwójną i wodę związaną. Efekt ten, wg L.D. SLATERA i D. LESMESA (2002), likwiduje możliwość elektrycznego przewodnictwa powierzchniowego.

Opisany model potwierdzają prace teoretyczne J.M. CARCIONEGO i G. SERANIEGO (2000) oraz J.M. CARCIONEGO i in. (2003). Autorzy wykazali, że w przypadku skażenia ośrodka przez LNAPL przewodność elektryczna będzie zależać od stosunku zawartości — woda : powietrze : LNAPL. Jeżeli LNAPL zastępuje powietrze, to przewodność rośnie, jeśli zaś zastępuje wodę — przewodność spada. Taka sama zależność występuje w przypadku względnej przenikalności elektrycznej (rys. 7.1).

Według autorów, zastąpienie LNAPL przez DNAPL nie ma większego wpływu na zaprezentowany model. Wiele prac wskazuje jednak, że substancje DNAPL, szczególnie w dużych koncentracjach, prowadzą do podwyższenia oporności elektrycznej (SCHNEIDER i GREENHOUSE, 1992; RAMIREZ i in., 1996; *Final Report...*, 2003; GOES i MEEKES, 2002, 2004). Anomalie wysokooporowe związane są także z pływającymi na zwierciadle wód gruntowych soczewkami wolnego produktu NAPL. Efekt ten opisywali A. OSELLA i in. (2002), a także A. GODIO i M. NALDI (2003).

Wyraźne podwyższenie oporności elektrycznej można obserwować w strefie saturacji, szcze-



**Rys. 7.1.** Zależność względnej przenikalności elektrycznej (a) i przewodności elektrycznej (b) w piaskach od nasycenia LNAPL (paliwo lotnicze) —  $S_c$  (CARCIONE i in., 2003)

$S_a$  — nasycenie powietrzem (linia przerywana);  $S_w$  — nasycenie wodą (linia ciągła)

gólnie w krótkim czasie po skażeniu produktem ropopochodnym. Dowodzą tego autorzy prac naukowych, np. V. HALLBAUER-ZADOROZHNA i A. BESSONOV (2002). Oporność skażonej warstwy wodonośnej  $\rho_{sww}$  zależy od oporności szkieletu skalnego  $\rho_m$ , oporności wody  $\rho_{wody}$  oraz oporności produktu ropopochodnego  $\rho_f$  i współczynnika porowatości  $n$ , co można zapisać wzorem (MAZĄC i in., 1990; GODIO i NALDI, 2003):

$$\rho_{sww} = \frac{a \rho_m \rho_f^{2n}}{a \rho_{wody} 10^{2n} + \rho_m (100n)^n}, \quad (7.2)$$

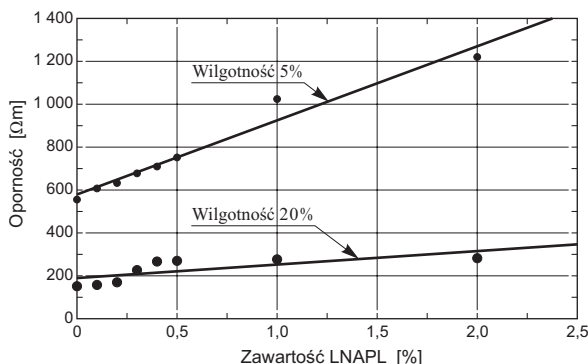
gdzie:

$a$  — współczynnik zależny od struktury oraz tekstury skażonej warstwy wodonośnej.

Efekt występowania anomalii wysokooporowej nad skażeniem ropopochodnym opisywany jest także między innymi w pracach: A.K. BENSONA i in. (1997); R.L. NEWMARKA i in. (1997); A.K. BENSONA i N.B. MUSTONE'A (1998); B.K. LIENA i C.G. ENFIELDA (1998); W.M. ZUBERKA i in. (1999); GUYA i in. (2000); B. ŻOGAŁY i in. (2000), (2001), (2005a), (2005b), (2008a), (2009b); T. HALIHANA i in. (2005); M. RUSIN-ŻOGAŁY (2006); O. KAUFMANNA i J. DECEUSTERA (2007); C.H. YANGA i in. (2007).

W pracy T. GOŁĘBIEWSKIEGO i in. (2010) anomalia wysokooporowa występująca nad kontrolowanym wyciekami bardzo dobrze skorelowała się ze strefą wysokiego tłumienia wyznaczoną metodą georadarową. Badania wykonano po kilku dniach od skażenia.

Model warstwy izolującej potwierdzony został wieloma badaniami laboratoryjnymi, np. w pracach: OLHOEFT, 1992; DE RYCK i in., 1993; SCHNEIDER i in., 1993; REDMAN i in., 1994; GRUMMAN i DANIELS, 1995; ENDRES i REDMAN, 1996; LU i SATO, 2005; MARTINHO i in., 2006; ŻOGAŁA i in., 2008a, 2009b. W pracy M. FUKUE'A i in. (2001) wykazano, że wzrost oporności wiąże się ze wzrostem zawartości LNAPL dla danej wilgotności. Im mniejsza wilgotność, tym przyrost oporności jest wyższy (rys. 7.2). Autorzy zastosowali metodę mikroprofilowania oporności sondą wbijaną i układ pomiarowy Wennera, a badania wykonali na próbkach piasku.



Rys. 7.2. Zależność oporności w funkcji zawartości LNAPL w piaskach dla danej wilgotności (FUKE i in., 2001)

Jednakże wysokie oporności gruntu skażonego węglowodarami uzyskane w kontrolowanych warunkach laboratoryjnych często w warunkach polowych nie potwierdzają się, dając wyniki odmienne — niskie (DANIELS i in., 1992; GRUMMAN i DANIELS, 1995; MAXWELL i SCHMOK, 1995; SAUCK i in., 1998; LU i SATO, 2005; BENSON i STUBBEN, 1995).

## 7.2. Model niskooporowy

Model ten opisuje procesy, które w strefach skażonych węglowodarami prowadzą do wyraźnego obniżenia oporności z jednoczesnym podwyższeniem przewodności elektrycznej. M. MONIER-WILLIAMS (1995), na podstawie przeprowadzonych obserwacji, wiąże to z procesem biodegradacji, który rozpoczyna się bezpośrednio po skażeniu, i produkcją kwasów organicznych, charakteryzujących się wysoką przewodnością elektryczną. Dodatkowo kwasy organiczne na powierzchni kontaktu woda-NAPL powodują tworzenie się emulsji, np. wody z toluenem czy alkoholem (DAVIES i RIDEAL, 1961). Emulsja zwiększa kontakt na granicy dwóch faz woda-NAPL i doprowadza do wzrostu przewodności między nimi. Wzrost przewodności elektrycznej może być także wynikiem obecności w produkcie ropopochodnym dodatków uszlachetniających, np. alkoholi, czy też związków polarnych (MONIER-WILLIAMS, 1995).

Powstające w procesie biodegradacji kwasy organiczne zmniejszają pH roztworów wodnych i następuje stopniowe rozpuszczanie związków mineralnych ze szkieletu skalnego (McMAHON i in., 1995). To prowadzi do wzrostu mineralizacji i obserwowanego spadku oporności (BANASZAK i FENELON, 1988; VANHALA, 1997b; GODIO i NALDI, 2003).

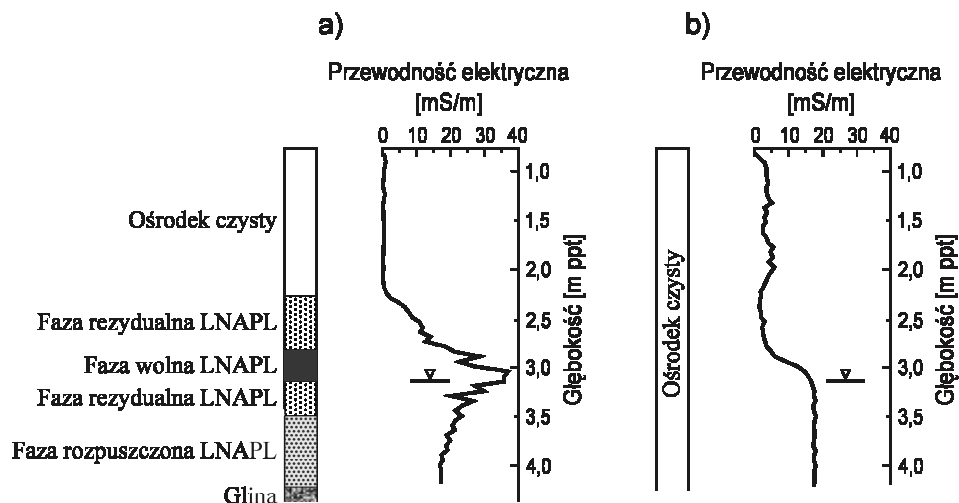
D.D. WERKEMA i in. (2003) opisują korelację między wysoką przewodnością elektryczną a strefą zanieczyszczoną LNAPL, będącą w zasięgu sezonowych wahań wód gruntowych. Autorzy wykonali pionowe mikroprofilowania oporności w płytkich otworach na terenie rafinerii w Carson City w Michigan, gdzie były wycieki ropy od 1945 r. Wyniki pokazały, że w strefach czystych i suchych przewodność była bardzo niska, w granicach 0 mS/m, w strefie skażonej i wahań zwierciadła wody — bardzo wysoka, rzędu 40 mS/m, w wodzie skażonej zaś spadała do ok. 20 mS/m (rys. 7.3).

Wspomniani autorzy bardzo wyraźny wzrost przewodności elektrycznej wiążą z obecnością kwasów organicznych i rozpuszczaniem szkieletu mineralnego, a także z dużą koncentracją mikroorganizmów. Późniejsze badania, również w Carson City, potwierdziły, że duża koncentracja kultur mikroorganizmów degradujących węglowodory bardzo dobrze koreluje ze strefą największego zanieczyszczenia LNAPL i jed-

nocześnie największą wartością przewodności elektrycznej (ALLEN i in., 2007).

W świetle przedstawionych rozważań, skażony ośrodek gruntowy z upływem czasu, w wyniku procesów biodegradacji, może zmienić się z opornika w dobry przewodnik.

Wiele prac naukowych wskazuje, że świeże zanieczyszczenia dają anomalie wysokoopornościowe, a stare — niskoopornościowe (np.: McMAHON i in., 1995; DELGADO-RODRÍGUEZ i in., 2006a, 2006b; MARTINHO i in., 2010). Niekiedy biodegradacja powoduje, że w otoczeniu plamy węglowodorowej wysokooporowej wytwarza się strefa obniżonej oporności. Potwierdzają to zarówno wyniki badań przedstawionych między innymi w pracach: D.P. CASSIDY i in. (2001), E.A. ATEKWANY i in. (2000), A. GODIO i M. NALDI (2003), jak również prace teoretyczne, np. V. HALLBAUER-ZADOROZHNA i A. BESSONOV (2002). Przykładem są badania elektrooporowe nad starym wyciekem na terenie wspomnianej wcześniej rafinerii w Carson City, które wykazały obecność strefy wysokoopornościowej w centralnej części wycieku oraz stref niskoopornościowych na jego krawędziach i na granicy ze zwierciadłem wód podziemnych (ATEKWANA i in., 2000). Według W.A. SAUCKA (1998, 2000), E.A. ATEKWANY i in. (2000, 2001), V. SHEVNINA i in. (2003), strefa niskoopornościowa może się tworzyć już po kilku miesiącach od



**Rys. 7.3.** Zmiany przewodności elektrycznej w funkcji głębokości w ośrodku skażonym LNAPL (a) i czystym (b) (WERKEMA i in., 2003)

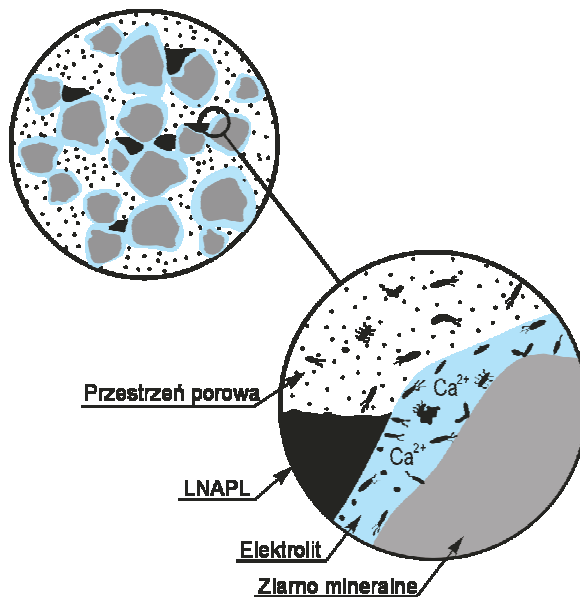
skażenia. W monitoringu bioremediacji wspomaganej bardzo użyteczne mogą więc być metody geoelektryczne, a spośród nich przede wszystkim inwersyjne obrazowanie oporności (GODIO i NALDI, 2003).

Efekt występowania strefy wysokoprzewodzącej nad skażeniem NAPL potwierdziły także między innymi następujące badania: W.A. SAUCKA i J.D. McNEILA (1994), A.K. BENSONA i M.A. STUBBENA, 1995; J.L. BERMEJO i in. (1997), J.H. BRADFORDA (2003), E.A. ATEKWANY i in. (2004c, 2005), A.T. BATAYNEHA (2005).

Badania laboratoryjne wykazały, że w pewnych warunkach w próbkach gruntu skażonego również można zaobserwować obniżenie oporności elektrycznej. Zdaniem V. GAJDOSA i V. KRALA (1995), dodanie LNAPL w ilości 1 %wag. do czystego piasku obniża oporność w granicach 20–40%. Dopiero dodanie ok. 10% LNAPL powoduje powrót do wartości pierwotnych. Badania laboratoryjne potwierdzają też, że spadek oporności wiąże się z procesem biodegradacji. W jego wyniku następuje spadek ilości węglowodorów, wzrost populacji mikroorganizmów degradujących, spadek ilości azotanów i siarczanów oraz wzrost ilości jonów  $\text{Ca}^{2+}$  wskutek rozpuszczania (ABDEL AAL i in., 2004; ATEKWANA i in., 2004c). Proces biodegradacji prowadzi także do wysokiej akumulacji komórek mikrobiologicznych na granicy minerały skalne — elektrolit oraz w przestrzeni porowej (ABDEL AAL i in., 2006; MARTINHO i in., 2010) — rys. 7.4.

H. VANHALA i in. (1992) i H. VANHALA (1997a, 1997b) uważają, że głównie w ośrodkach piaszczystych zawilgoconych można obserwować gwałtowny spadek oporności po dostaniu się do nich zanieczyszczeń. Autorzy tłumaczą to gwałtownym wzrostem liczby wolnych jonów w elektrolicie, wytwarzanych przez węglowodory z cząstek mineralnych.

W gruntach suchych i piaszczystych obecność substancji ropopochodnych często jest bardzo trudna do wykrycia. Oporność ośrodka skażonego zmienia się tu w sposób nieznaczny, tzn. nie ma wyraźnego kontrastu między strefą skażoną a czystą. Dzieje się tak bez względu na wielkość nasycenia gruntu węglowodorami (MAREŚ i in., 2000; SAUCK, 2000; CASSIDY i in.,



**Rys. 7.4.** Warstwa elektrolitu na granicy fazy stałej, gazowej i uwięzionego w porach produktu LNAPL (KOŁWZAN, 2005)

2001; CARCIONE i in., 2003; KVAPIL, MAREŚ, 2003).

D.L. GRUMMAN i J.J. DANIELS (1995) opisują przypadek, w którym w płytkim otworze wiertniczym stwierdzono obecność węglowodorów, ale nie zaobserwowano znaczących zmian oporności. Według A.L. ENDRESA i J.D. REDMANA (1996), nasycenie porów NAPL rzadko przekracza 50%. Reszta przestrzeni porowej może być więc wypełniona wodą. Umożliwia to tworzenie się tzw. ścieżek przewodzenia prądu elektrycznego. Skażony ośrodek może zatem nie wykazywać efektu zmian oporności, wynikającej z właściwości elektrycznych węglowodorów.

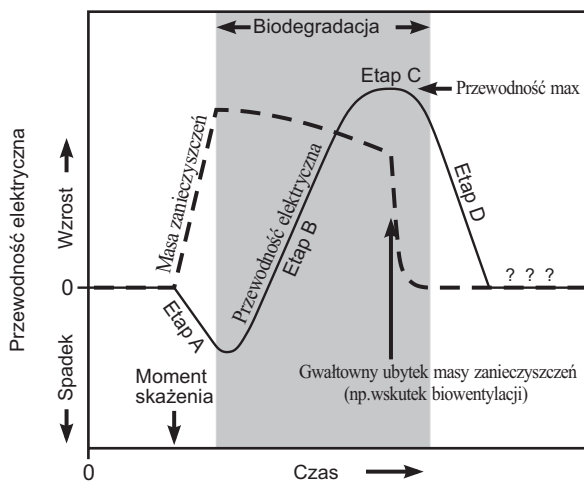
### 7.3. Koncepcyjny model geoelektryczny

Koncepcyjny model zmian przewodności elektrycznej w strefie aeracji, nad miejscem skażonym LNAPL, zaprezentowali V. CHE-ALOTA i in., (2009). W trzech seriach wykonali oni pomiary elektrooporowe, potencjałów samoistnych i georadarowe bezpośrednio nad starym wycie-



kiem, na zamkniętym w 1991 r. poligonie sił powietrznych w Wurtsmith, w stanie Michigan. W pierwszej serii w 1996 r. (5 lat po zamknięciu poligonu) nad skażeniem zarejestrowano anomalie niskooporową, o opornościach rzędu 700  $\Omega\text{m}$ . W 2001 r. rejon skażony oczyszczano metodą biowentylacji. Przeprowadzona w 2003 r. druga seria badań wykazała w tym miejscu wzrost oporności elektrycznej. W trzeciej serii (2007 r.) nad miejscem skażonym uzyskano wysokie oporności, rzędu 2 500  $\Omega\text{m}$  i były one już zbliżone do poziomu tła.

Zaproponowany przez V. CHE-ALOTA i in. (2009) model koncepcyjny, opracowany na podstawie opisanych badań, a także wcześniejszych prac (COZZARELLI i in., 1990; BAEDECKER i in., 1993; McMAHON i in., 1995; BENNETT i in., 1996; ENDRES i REDMAN, 1996; SAUCK, 2000; ATEKWANA i in., 2004a, 2004b, 2004c; ABDEL AAL i in., 2004, 2006; YANG i in., 2007), wiąże z sobą modele wysokooporowy i niskooporowy (rys. 7.5).



**Rys. 7.5.** Koncepcyjny model zanieczyszczenia substancją ropopochodną. Ilustruje czasowe zmiany przewodności elektrycznej w wyniku zmniejszenia masy zanieczyszczeń spowodowanej biodegradacją (CHE-ALOTA i in., 2009)

Autorzy zakładają, że pojawienie się produktu ropopochodnego w ośrodku gruntowo-wodnym i stopniowy przyrost jego masy powodują wzrost oporności elektrycznej, co związane jest z wysokooporowym charakterem węglowodorów — **etap A**.

Z upływem czasu zanika dopływ produktu ropopochodnego do gruntu i następuje rozwój procesu bioremediacji naturalnej. Wzrasta populacja mikroorganizmów i ich aktywność biologiczna. Wiąże się z tym stopniowy ubytek masy skażenia. Wskutek tych procesów oporność elektryczna sukcesywnie maleje i w efekcie rejestrowana nad miejscem skażonym anomalia wysokooporowa zmienia się w niskooporową — **etap B**.

Po pewnym czasie osiąga ona wartość minimalną — **etap C**.

Dalszy ubytek masy zanieczyszczenia powoduje stopniowy spadek populacji mikroorganizmów i ich aktywności biologicznej. Z tym wiąże się wzrost oporności elektrycznej i jej sukcesywnie zbliżanie się do poziomu tła (obszaru czystego) — **etap D**, co można rejestrować metodami geoelektrycznymi. Etap ten kończy się po zakończeniu procesu degradacji skażeń węglowodorowych.

V. CHE-ALOTA i in. (2009) uważają, że czas trwania poszczególnych etapów jest zmienny i zależy od wielu czynników, między innymi od:
 

- rodzaju gruntu, w którym nastąpiło skażenie;
- głębokości do zwierciadła wód gruntowych;
- obecności w gruncie szczepów mikroorganizmów zdolnych do biodegradacji naturalnej;
- zastosowanej techniki bioremediacji wspomagananej.

Model ten wskazuje, że charakter obserwowanej anomalii elektrooporowej/pozornej przewodności elektrycznej zależy od etapu, w którym badania zostały przeprowadzone.



# 8

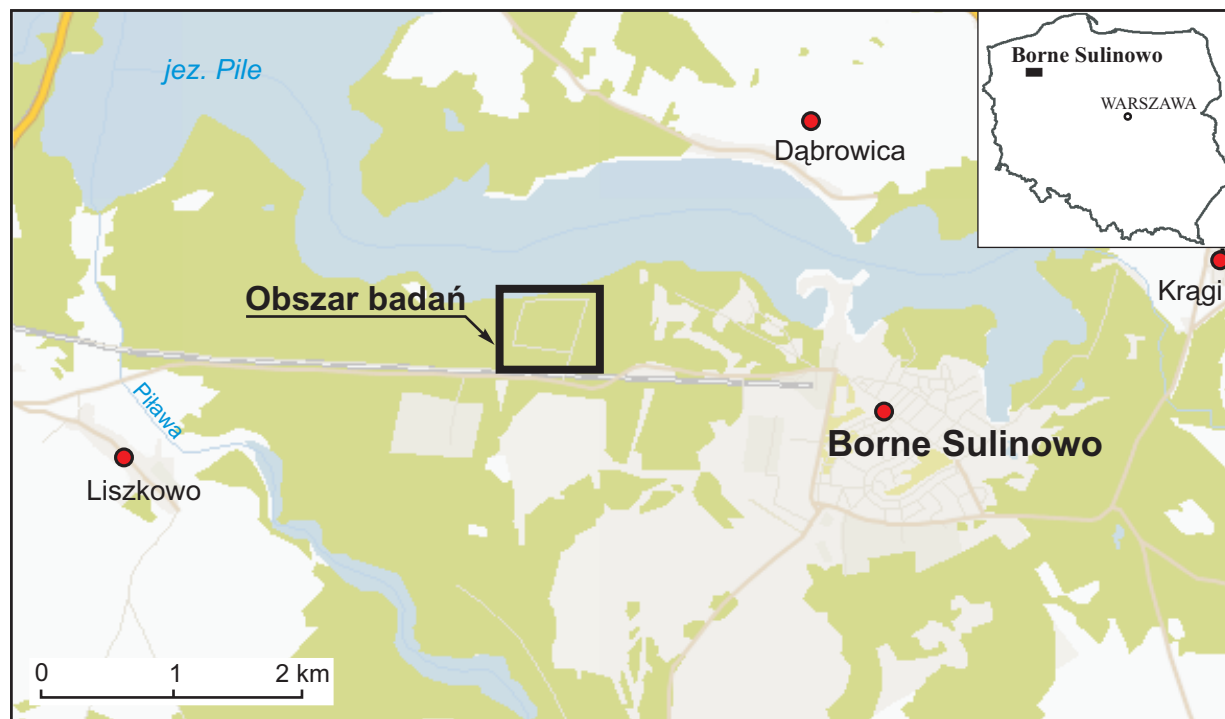
## Charakterystyka obszarów badań

### 8.1. Obszar poligonu wojskowego JAR w Bornem Sulinowie

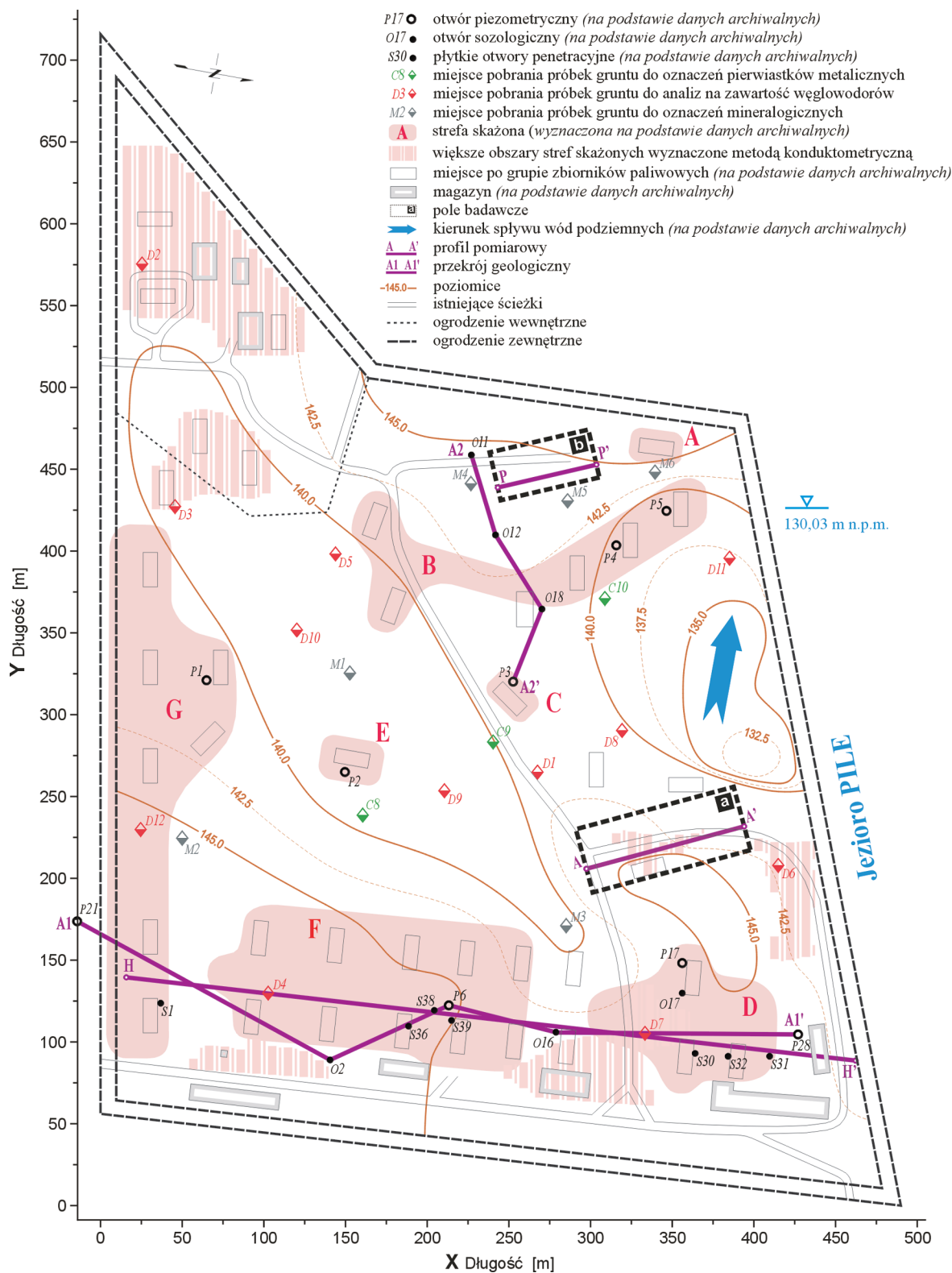
Obszar badań położony jest w południowo-wschodniej części województwa zachodniopomorskiego, w powiecie szczecinieckim, w granicach administracyjnych miasta Borne Sulinowo — ok. 2 km na zachód od jego centrum (rys. 8.1). Z uwagi na położenie geograficzne przynależy do makroregionu Pojezierza Zachod-

niopomorskiego i mezoregionu Równiny Wałęckiej (KONDRACKI, 2001). Leży na linii moren czołowych Liszkowo—Kragi, które są jednocześnie granicą Pojezierza Drawskiego i Pojezierza Wałęckiego.

W przeszłości, do 1945 r., obszar ten należał do Niemiec. Był tu zlokalizowany olbrzymi poligon artyleryjski Gross Born, na którym ćwiczyły między innymi dywizje pancerne feldmarszałka H.W. Guderiana. W 1945 r. tereny te przejęła Armia Czerwona i utworzyła poligon wojskowy



Rys. 8.1. Lokalizacja obszaru badań — grupowego składu paliw A JAR w Bornem Sulinowie (<http://mapa.targeo.pl/BorneSulinowo>, zmienione)



**Rys. 8.2.** Mapa obszaru badań — grupowy skład paliw A JAR w Bornem Sulimowice, na podstawie danych archiwalnych (SOŁTYSIK i RYBKA, 1993) oraz pomiarów geodezyjnych

„Borne Sulinowo” o pow. ok. 18 tys. ha. Do 1992 r. stacjonowała tu Północna Grupa Wojsk Armii Czerwonej (w końcowym okresie Federacji Rosyjskiej), było to największe zgrupowanie wojsk lądowych tej armii w Polsce.

Obszar, na którym prowadzono badania (rys. 8.2), w przeszłości stanowił bazę paliw płynnych; w materiałach archiwalnych figuruje jako grupowy skład paliw A (SOŁTYSIK i RYBKA, 1993; MADEJSKI i MADEJSKA, 1995; KAMIEŃSKI i in., 1996). Zajmował powierzchnię ok. 23 ha. Ogrodzony był podwójnym pasem drutu kolczastego. W jego południowo-zachodniej części znajdował się wydzielony, ogrodzony pojedynczym pasem drutu kolczastego magazyn paliwa rakietowego SAMINA, o powierzchni ok. 3 ha (KAMIEŃSKI i in., 1996). Od północy otaczało go jezioro Pile.

Na obszarze grupowego składu paliw A (rys. 8.2) znajdowało się 1 000 zbiorników etyliny i oleju napędowego, o łącznej objętości 38 tys. m<sup>3</sup>, a na wydzielonym wewnętrznym obszarze magazynu paliwa rakietowego SAMINA — 28 zbiorników o pojemności 17—50 m<sup>3</sup> każdy.

Morfologicznie jest to teren bardzo zróżnicowany. Deniwelacje dochodzą do ponad 12 m, a rzędne terenu wahają się w granicach ok. 132,5—ok. 145 m n.p.m. Największe, nieckowate obniżenie występuje w północnej części omawianego obszaru i jest silnie zalesione. Generalnie, nawet na niewielkich przestrzeniach obserwuje się stosunkowo duże zmiany wysokości (rys. 8.2).

### 8.1.1. Zarys budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych

Teren byłego poligonu wojskowego JAR „Borne Sulinowo” położony jest w strefie występowania osadów glacialnych. Skonsolidowane podłoże podkenozoiczne antyklinorium środkowopolskiego jest niezgodnie przykryte osadami kenozoiku, składającymi się z oligocenówskich piaskowców i mułowców, mioceńskich

glin, piasków i mułów oraz zróżnicowanych osadów plejstocenu i holocenu. Miąższość kompleksu kenozoicznego waha się w granicach 200—350 m (ŻOGAŁA i in., 2008b).

Litologia osadów miocenu jest zróżnicowana. Występują tu trzy cykle sedymentacyjne. Na początku każdego występują piaski, a na końcu — gliny i mułki, często z cienkimi wkładkami węgla brunatnych. Maksymalna miąższość osadów miocenu dochodzi do 160 m. Osady mioce-nu razem z osadami paleogenu są zaburzone glacictektonicznie.

W plejstocenie wydziela się pięć poziomów glacialnych zbudowanych z glin zwałowych oraz osadów fluwio- i limnoglacialnych. Dwa dolne poziomy glacialne reprezentują zlodowacenie południowopolskie (San 1 i San 2), dwa następne — zlodowacenie środkowopolskie (Krzny i Warty), a ostatni poziom to kompleks zlodowacenia północnopolskiego. Składa się on z dwóch, a lokalnie trzech poziomów glin zwałowych. Glinom tym towarzyszą piaski fluwio-glacialne ze żwirem oraz piaski limnoglacialne i mułki występujące głównie w strefach marginalnych tego poziomu (ŻOGAŁA i in., 2008b). Na południe od jeziora Pile tworzą one rozległą równinę — sandr Piławy, z drobnymi pagórkami morenowymi. Generalnie, powierzchnia sandru obniża się w kierunku południowym na odcinku 8—9 km, ze średnim spadkiem 1,7—2,1 m/km (KLIMEK, 2002). Całkowita miąższość jego osadów piaszczystych i żwirowych wynosi 10—20 m (LEWANDOWSKI i in., 2000). Występują tu także niewielkie misy wytopiskowe o szerokości 100—200 m, które wypełnione są osadami ilastymi i mułkami o miąższości do 5 m.

Na tym obszarze zalegają 4 warstwy wodonośne. Najpłytsza z nich — wód gruntowych — wykształcona jest w postaci różnoziarnistych piasków i piasków ze żwirem, i zalega bezpośrednio na glinach zwałowych. Zwierciadło jest generalnie swobodne i tylko lokalnie przybiera charakter napięty, na skutek występowania niewielkich, o lokalnym rozprzestrzenieniu, płatów gliny zwałowej. Stabilizuje się na głębokości 3—20 m p.p.t., w zależności od konfiguracji terenu (MADEJSKI i MADEJSKA, 1995). Pozostałe trzy warstwy wodonośne charakteryzują się

zwierciadłem napiętym i występują pod mięszymi kompleksami glin zwałowych.

Holocénskie piaski, żwiry rzeczne, mułki, gytie, kreda jeziorna i torfy występują w pobliżu jezior oraz w lokalnych obniżeniach.

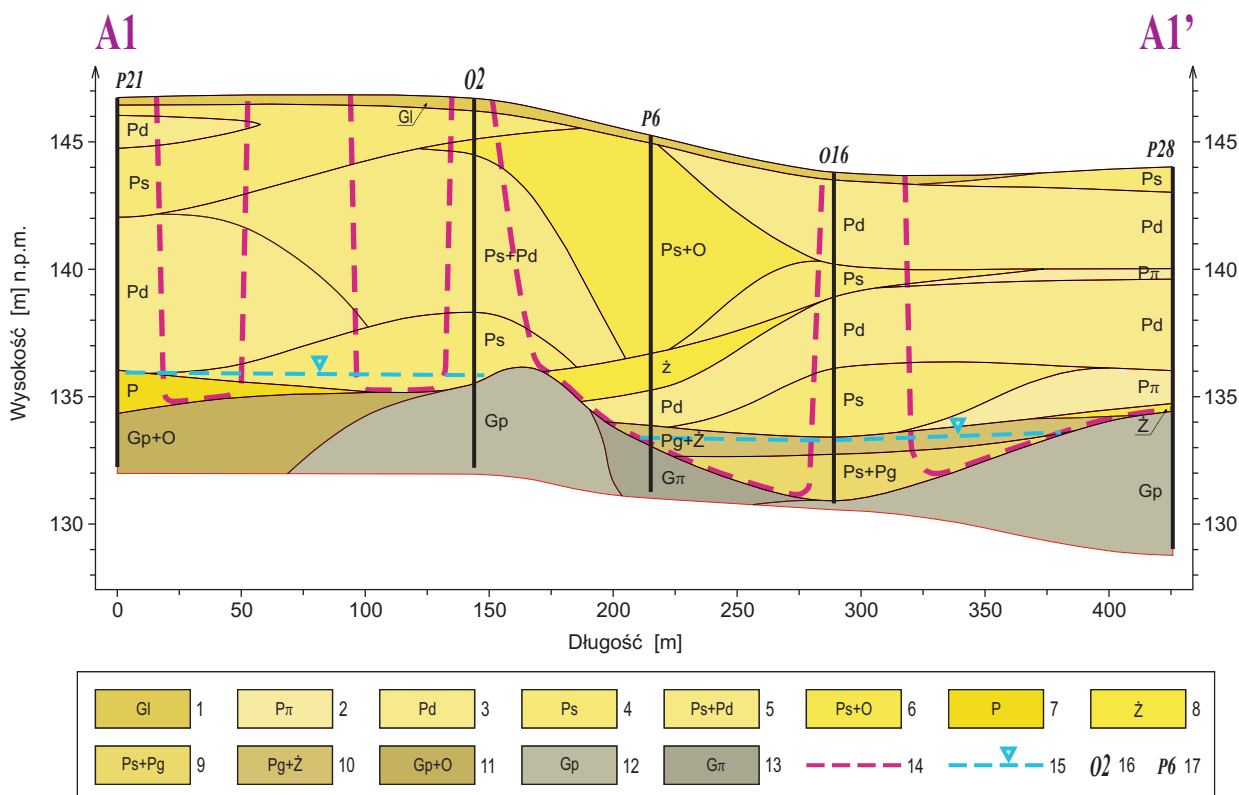
Mięszczość osadów plejstocenu i holocenu zmienia się w granicach 60—200 m (ŻOGAŁA i in., 2008b).

Morfologia powierzchni podplejstocénskiej jest w dużym stopniu zróżnicowana i pofałdowana. Obniża się w kierunku północno-zachodnim, zgodnie z obniżaniem się bloków tektonicznych synklinorium pomorskiego. Spąg osadów plejstocenu zalega na głębokości 20—50 m n.p.m. (DOBRAČKA i PIOTROWSKI, 2002). Morfologia podplejstocénська jest w dużym stopniu wynikiem ruchów glaciostatycznych, a także związana jest ze strukturami podłoża mezo-

zoicznego, zmodyfikowanego przez denudację, erozję glacialną oraz glacitektonikę (MAKSIĄK i in., 1978; DOBRAČKA i PIOTROWSKI, 2002).

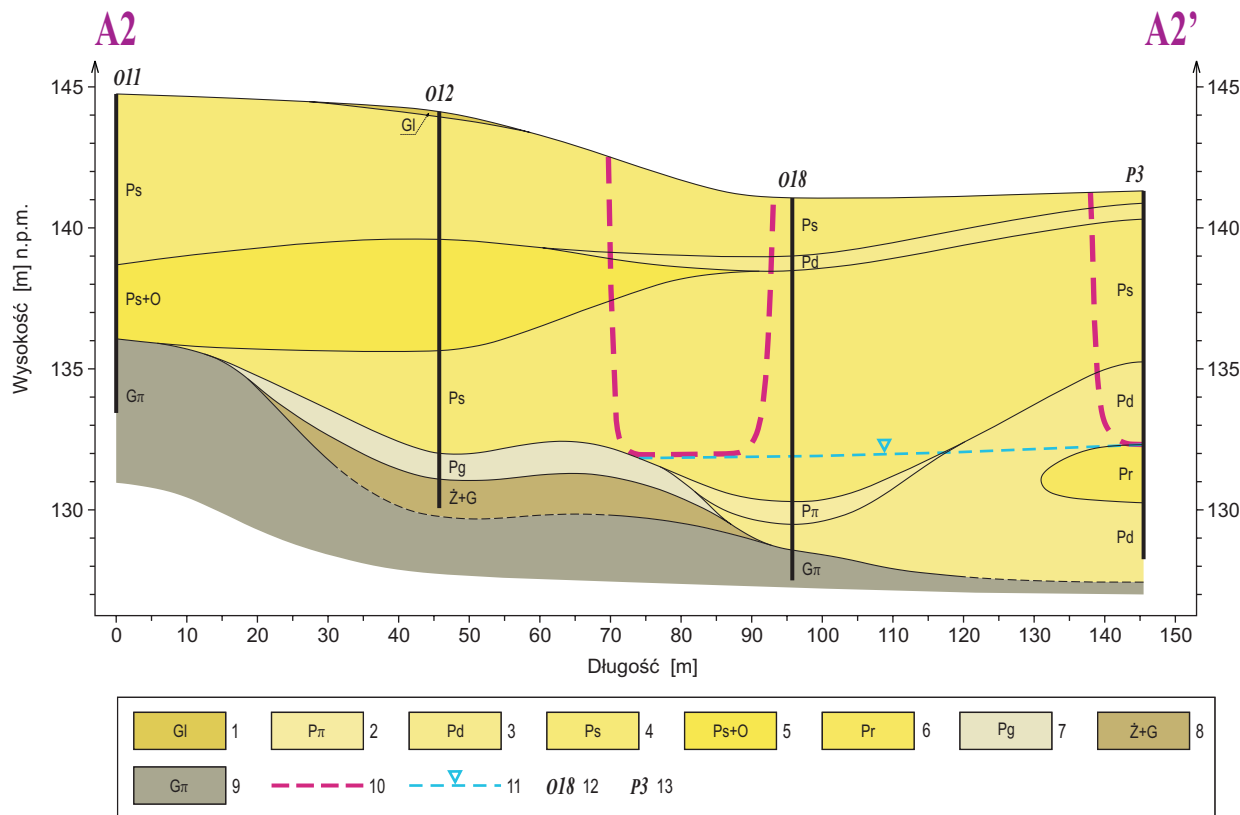
**Obszar grupowego składu paliw A** położony jest na silnie pofałdowanych fluwioglacjalnych osadach sandru Piławy. Szczegółowa budowa geologiczna, do głębokości maksymalnie 15,4 m p.p.t., rozpoznana została otworami piezometrycznymi, sozologicznymi i płytkami penetracyjnymi (rys. 8.2), odwierconymi w latach 1992—1993 (SOŁTYSIK i RYBKA, 1993). Niektóre z nich posłużyły do sporządzenia poglądowych przekrojów geologicznych (rys. 8.3, 8.4).

Strop glin zwałowych zalega na głębokości od ok. 8—14 m p.p.t., w zależności od morfologii terenu. Jest silnie pofałdowany, a jego deniwelacje dochodzą nawet do kilkunastu metrów. Na glinach zwałowych zalegają różnej granulacji



Rys. 8.3. Przekrój geologiczny A1—A1’:

1 — gleba, 2 — piasek pylasty, 3 — piasek drobnziarnisty, 4 — piasek średnioziarnisty, 5 — piasek średnioziarnisty z piaskiem drobnziarnistym, 6 — piasek średnioziarnisty z otoczkami, 7 — pospółka, 8 — żwir, 9 — piasek średnioziarnisty z piaskiem gliniastym, 10 — piasek gliniasty ze żwirem, 11 — glina piaszczysta z otoczkami, 12 — glina piaszczysta, 13 — glina pylasta, 14 — zasięg stref G, F i D skażonych NAPL, 15 — zwierciadło wód podziemnych, 16 — otwór obserwacyjny, 17 — otwór piezometryczny



Rys. 8.4. Przekrój geologiczny A2—A2':

1 — gleba, 2 — piasek pylasty, 3 — piasek drobnoziarnisty, 4 — piasek średnioziarnisty, 5 — piasek średnioziarnisty z okruskami, 6 — piasek różnoziarnisty, 7 — piasek gliniasty, 8 — żwir z gliną, 9 — glina pylasta, 10 — zasięg stref B i C skażonych NAPL, 11 — zwierciadło wód podziemnych, 12 — otwór obserwacyjny, 13 — otwór piezometryczny

osady piaszczyste, od piasków pylastych po żwiry. Zdecydowanie przeważają piaski średnioziarniste, jasnożółte.

Nieregularnie, w formie płatów, na powierzchni terenu występują charakterystyczne piaski średnioziarniste rdzawe o miąższości od kilku do kilkudziesięciu centymetrów.

Poziom próchniczny gleb jest bardzo słabo wykształcony i na większości powierzchni nie występuje.

Zwierciadło wody, w zależności od ukształtowania powierzchni terenu, stabilizuje się na głębokości ok. 9—11 m p.p.t., a miejscami nawet głębiej. Miąższość warstwy wodonośnej jest nieregularna i w zależności od morfologii stropu glin zwałowych waha się od dziesiętnych metra do kilku metrów, a miejscami wręcz nie występuje (rys. 8.3, 8.4). Kierunek spływu wód jest generalnie zachodni, chociaż lokalnie jest bar-

dzo zmienny, co wiąże się z bardzo zróżnicowaną morfologią stropu glin zwałowych (SOŁTYSIK i RYBKA, 1993).

### 8.1.2. Stan zanieczyszczenia środowiska

Prace nad identyfikacją, a także wyceną szkód ekologicznych zapoczątkowane zostały już w 1991 r. przez Państwową Inspekcję Ochrony Środowiska. Od 1992 r. były koordynowane przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, powołany przez Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa. Zasadnicze badania, których celem była identyfikacja i wycena szkód ekologicznych, prowadziła na zlecenie PIOŚ Wojskowa Akademia Techniczna

w okresie od września 1992 r. do listopada 1993 r. Wyniki prac przedstawione zostały w raporcie końcowym (KAMIENSKI i in., 1996) oraz w raportach szczegółowych (SOŁTYSIK i RYBKA, 1993; MADEJSKI i MADEJSKA, 1995).

Szczegółowe rozpoznanie zanieczyszczeń grupowego składu paliw A substancjami ropopochodnymi (z wyjątkiem magazynu paliwa raketowego) wykonano za pomocą wierceń piezometrycznych, sozologicznych i penetracyjnych. Wyniki badań laboratoryjnych na zawartość węglowodorów zamieszczono w stosownych załącznikach do raportu (SOŁTYSIK i RYBKA, 1993). Na ich podstawie w granicach omawianego obszaru wydzielono siedem stref skażonych substancjami ropopochodnymi (rys. 8.2), o łącznej powierzchni 47 480 m<sup>2</sup> i objętości 279 640 m<sup>3</sup> (tabela 8.1).

Na terenie wydzielonego magazynu paliw raketowego badania wykazały obecność takich substancji chemicznych, jak: paliwo raketowe SAMINA, kwas azotowy oraz substancje siarkoorganiczne i ropopochodne (KAMIENSKI i in., 1996). Jednakże z uwagi na zagrożenie dla zdrowia nie prowadzono tam badań szczegółowych.

Wyniki badań archiwalnych jednoznacznie wykazały, że produkty ropopochodne obecne są przede wszystkim w luźnych i suchych utworach piaszczystych i piaszczysto-żwirowych.

Prawie 60% skażeń grupuje się w przedziale głębokości 0—5 m p.p.t., 90% w strefie aeracji, a 96% — w utworach piaszczystych, piaszczysto-żwirowych i pospółkach. Pozostałą część

stanowią zanieczyszczone gliny zwałowe. Głębokość stref skażonych lokalnie sięga do 13 m p.p.t. (KAMIENSKI i in., 1996).

Stężenie produktów ropopochodnych w gruntach dochodzi do 1 000 mg/kg. W skażeniach obecne są przede wszystkim węglowodory aromatyczne, głównie benzen, a w dalszej kolejności toluen i ksylen oraz węglowodory alicykliczne (SOŁTYSIK i RYBKA, 1993).

Zanieczyszczenia ropopochodne stwierdzone zostały także w wodach gruntowych. Ich stężenie jest stosunkowo niewielkie i waha się w granicach 0,106—0,732 mg/dm<sup>3</sup>. W zanieczyszczeniach obecne są przede wszystkim benzen i toluen (SOŁTYSIK i RYBKA, 1993).

W omawianych siedmiu strefach skażonych, w gruntach i wodach gruntowych, przekroczone zostały także dopuszczalne zawartości niektórych pierwiastków metalicznych, jak: rtęć, chrom, żelazo, mangan, nikiel, ołów i kadm (KAMIENSKI i in., 1996; Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r.). W znacznym stopniu zdegradowana jest również powierzchnia omawianego terenu. Obecne są tam fundamenty po nieistniejących już obiektach naziemnych, liczne wykopy, a także pozostałości po infrastrukturze podziemnej.

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, obszar grupowego składu paliw A zaliczany jest do grupy B — grunty leśne, zadrzewione i zakrzewione, nieużytki, grunty zabudowane i zurbanizowane.

Tabela 8.1. Objętość zanieczyszczonych gruntów w strefach skażonych (SOŁTYSIK i RYBKA, 1993)

Strefa skażona (rys. 8.2)	Średnia miąższość strefy skażonej [m]	Powierzchnia strefy skażonej [m <sup>2</sup> ]	Objętość zanieczyszczonych gruntów [m <sup>3</sup> ] w poszczególnych zakresach głębokościowych			
			0—5 [m p.p.t.]	5—10 [m p.p.t.]	10—15 [m p.p.t.]	suma
A	6,5	780	2 670	2 400	—	5 070
B	10,1	9 280	46 864	37 491	9 373	93 728
C	7,3	780	2 846	2 847	—	5 694
D	7,0	8 400	35 280	20 000	3 520	58 800
E	9,0	1 080	3 300	4 800	1 620	9 720
F	5,5	1 380	38 000	30 300	7 600	75 900
G	2,3	13 360	30 000	728	—	30 728
Ogółem		<b>47 480</b>	<b>158 960</b>	<b>98 566</b>	<b>22 113</b>	<b>279 640</b>



## 8.2. Obszar poligonu wojskowego JAR w Szprotawie

Obszar ten położony jest w województwie lubuskim, w powiecie żagańskim, w granicach administracyjnych Szprotawy, ok. 3,5 km na południowy wschód centrum tego miasta (rys. 8.5).

Pod względem geograficznym leży na Równinie Szprotawskiej, będącej północno-wschodnią częścią Niziny Śląsko-Łużyckiej. Od północy graniczy ze Wzgórzami Dałkowskimi, od południa z Wysoczyzną Lubińską, a od zachodu — z Borami Dolnośląskimi. Obszar byłego poligonu wojskowego to szerokie i płaskie obniżenie doliny Szprotawy, ukształtowanej jako morena denną stadiu Warty zlodowacenia środkowopolskiego (MALINOWSKI, 1991).

Morfologicznie jest to rejon mało zróżnicowany, lekko nachylony w kierunku południowo-zachodnim, a jego rzędne wahają się w granicach 126—127 m n.p.m.

W przeszłości było tu niemieckie lotnisko wojskowe. W 1945 r. teren ten przejęły wojska Ar-

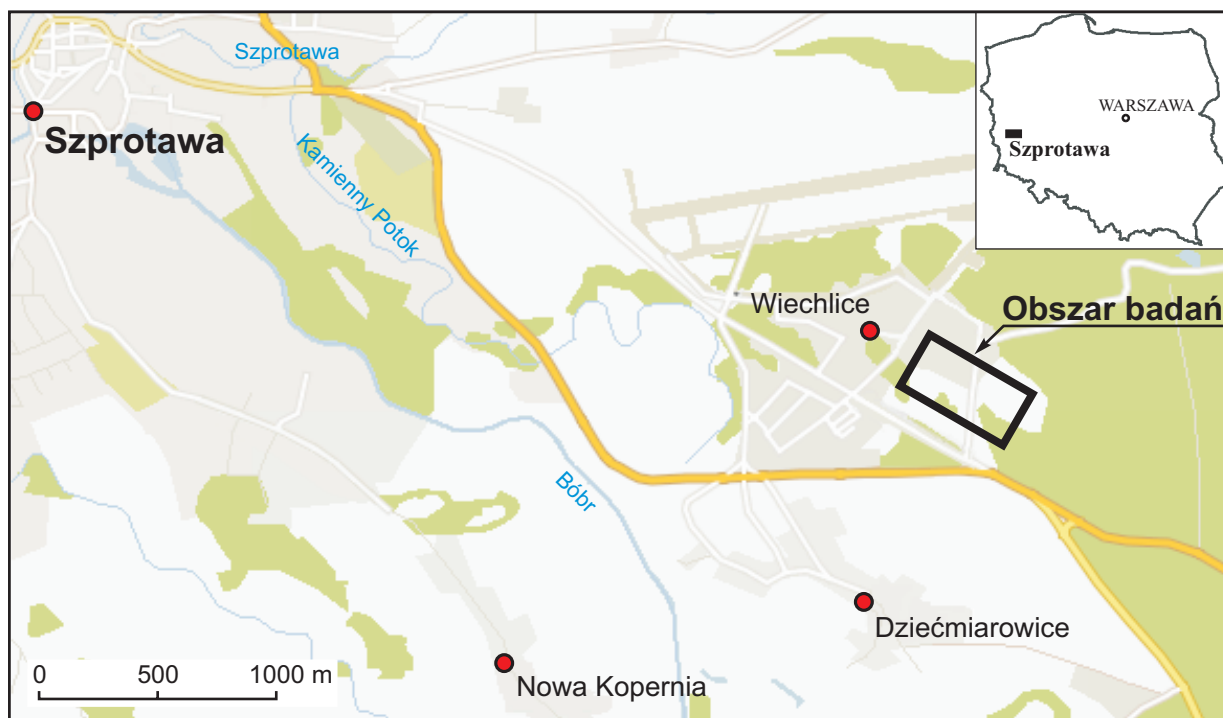
mii Czerwonej, po czym został on znacznie powiększony, rozbudowany i utworzono na nim poligon wojskowy z bunkrem przystosowanym do składowania i użytkowania broni atomowej.

Badaniami objęto fragment byłego magazynu paliw (rys. 8.6), który zajmował powierzchnię ok. 5,2 ha (DOMAGAŁA, 1996). Położony był w południowo-wschodniej części dawnego lotniska, ok. 2 km na wschód od miasta Szprotawa i ok. 1 km na północ od wsi Dziećmiarowice. Od południa ograniczała go droga asfaltowa Szprotawa — Leszno Dolne. Morfologicznie jest to teren płaski, trawiasty i zalesiony.

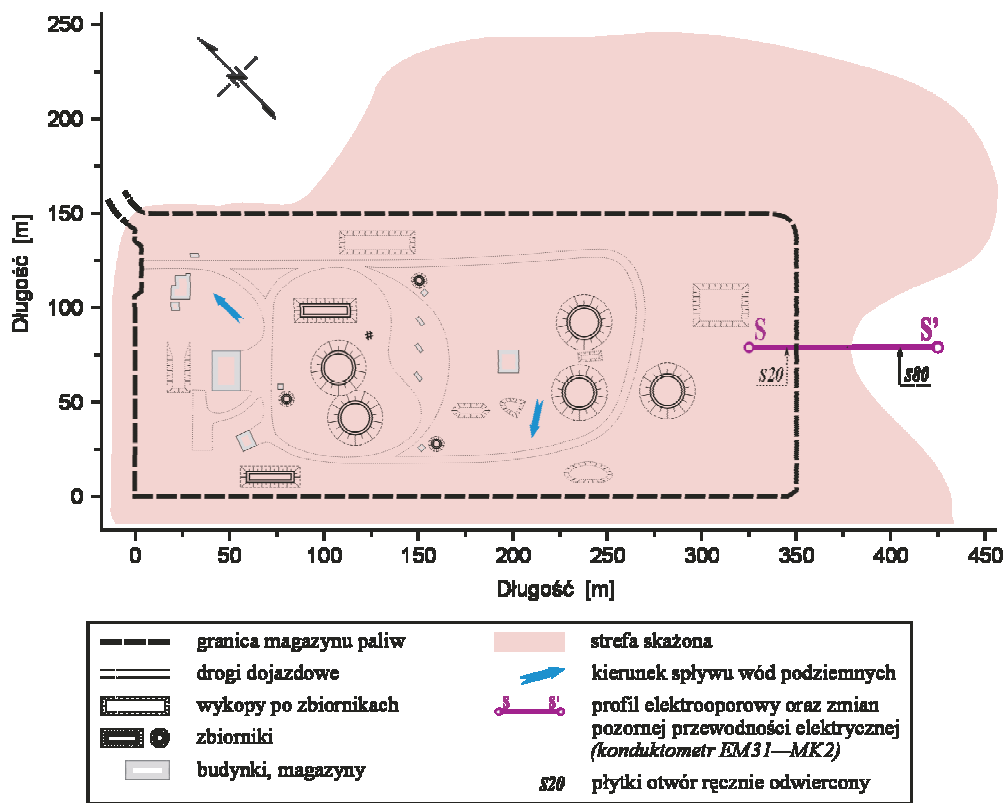
Na obszarze magazynu paliw znajdowało się (KUDEŁACIK i in., 1998a):

- 5 stalowych zbiorników o pojemności 750 m<sup>3</sup> każdy, posadowionych w betonowych komorach;
- 59 stalowych zbiorników o pojemności 60 m<sup>3</sup> każdy;
- 126 stalowych zbiorników o pojemności 50 m<sup>3</sup> każdy.

Zbiorniki o pojemności 50—60 m<sup>3</sup> posadowione były na głębokości 0,6—0,8 m p.p.t., bezpośrednio w rodzimym podłożu, wzdłuż ogrodzenia



Rys. 8.5. Lokalizacja obszaru badań — magazynu paliw JAR w Szprotawie (<http://mapa.targeo.pl/szprotawa>, zmienione)



Rys. 8.6. Szkic magazynu paliw JAR w Szprotawie, na podstawie danych archiwalnych (DOMAGAŁA, 1996)

bazy, na całym jej obwodzie. Łącznie w zbiornikach magazynowano ok. 15 tys. m<sup>3</sup> paliwa (paliwo lotnicze, etylina i oleje napędowe). W części centralnej znajdowała się przepompownia, tłocząca paliwo do stacji pośredniej, położonej w pobliżu płyty „rozgrzewania” silników samolotów.

### 8.2.1. Zarys budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych

Jest to obszar monokliny przedsudeckiej. Najstarszymi zbadanymi utworami są tu osady miocenu, zbudowanego z serii ilastych przewarstwionych pokładem węgla brunatnego i warstwami piaszczysto-żwirowymi, oraz pliocenu, w którego skład wchodzi ropy i mułki przewarstwione piaskami i żwirami (MALINOWSKI, 1991; JANCZARSKI i SIENKIEWICZ, 1997). Strop osadów

pliocenu zalega na głębokości 7–15 m p.p.t. (ZALEWSKI i GAWLICZEK, 1999).

Najistotniejsze znaczenie w kontekście prowadzonych prac badawczych mają utwory plejstocenu i holocenu. Są one zróżnicowane litologicznie i przestrzennie, a ich miąższość na terenie magazynu paliw zmienia się w zakresie 3–15 m. Od spągu reprezentowane są przez gliny zwałowe z wkładkami piasku i żwiru. Na nich zaś zalegają fluwioglacjalne, różnoziarniste piaski, miejscami zaglinione (KUŁACIK i in., 1998a).

Piętro wodonośne składa się z kilku warstw wodonośnych o zróżnicowanej więzi hydraulicznej. Warstwa najpłycej zalegająca zbudowana jest z piasków drobno- i średnioziarnistych, a miejscami ze żwirów i pospótek. Jej miąższość jest bardzo zróżnicowana i waha się w granicach 0,5–5,5 m. Redukcja miąższości i wypłylenie spągu zaznacza się w kierunku południowym i koreluje ze zróżnicowaniem parametrów filtracyjnych, tzn. w miejscach o niskim

współczynnika filtracji obserwuje się wypływanie spągu warstwy wodonośnej i zredukowanie jej miąższości. Według J. KUDEŁACIKA i in. (1998a), ma to istotne znaczenie dla dynamiki migracji plamy wolnego produktu NAPL, zalegającego na zwierciadle wód podziemnych. Migracja plamy węglowodorów, zdaniem wymienionych autorów, jest naturalnie hamowana w kierunku południowym. Zwierciadło wody ma charakter swobodny, stabilizuje się na głębokości ok. 0,25—ok. 4,0 m p.p.t. i ulega sezonowym wahaniom dochodzącym do ok. 0,3 m w czasie roztopów i podczas dłuższych okresów suszy.

Przez magazyn paliw przebiega dział wód podziemnych. Bazami drenażu od północy jest Szprotawa, od południa rowy melioracyjne i lokalne ciekły odprowadzające wody do Bobru, a od wschodu — Kamienny Potok uchodzący do Szprotawy (KUDEŁACIK i in., 1998a).

### 8.2.2. Stan zanieczyszczenia środowiska

Badania stanu zanieczyszczenia gruntów i wód podziemnych produktami ropopochodnymi zapoczątkowane zostały w 1991 r. przez Ekologiczne Biuro Konsultacyjne NFOŚ. Okonturowano wtedy obszar skażony i oszacowano objętość zanieczyszczeń na terenie lotniska i przylegającego do niego magazynu paliw. Oceniono, że obszar zanieczyszczonych wód pod-

ziemnych na kierunku przepływu powiększać się będzie w skali rocznej o promień 2—4 m (*Raport...*, 1991). W późniejszych badaniach obszar zanieczyszczzonego gruntu został uszczegółowiony (*Dokumentacja...*, 1994).

Szczegółowe badania na terenie magazynu paliw w 1996 r. przeprowadziło PPW „Czyste Powietrze”. Wykazały one zanieczyszczenie gruntów strefy aeracji w granicach 140,9—3 634,3 mg/kg, a strefy saturacji 140,9—1 345,1 mg/kg. Objętość skażonego gruntu oszacowano na 293 500 m<sup>3</sup>. Największe skażenie stwierdzono w centralnej części magazynu. Miąższość warstwy wolnego produktu wpływającego na zwierciadło wody wahała się w przedziale 0,2—0,62 m (KUDEŁACIK i in., 1998a) i szczytywana była w rowie drenażowym o długości 71 m, wybudowanym na południowy zachód od magazynu paliw (GAWLICZEK, 1997).

W 1998 r., w ramach monitoringu jakości wód podziemnych pod kątem zanieczyszczenia produktami ropopochodnymi, oznaczono zawartość substancji ropopochodnych, zawartość węglowodorów aromatycznych BTEX, sumy BTEX, węgla organicznego i tlenu rozpuszczonego (tabela 8.2; KUDEŁACIK i in., 1998b).

Na omawianym obszarze magazynu paliw w I warstwie wodonośnej przekroczone zostały także dopuszczalne zawartości niektórych pierwiastków metalicznych, jak: ołów, kadm, rtęć, cynk, nikiel, miedź, a także fluorki (KAMIENSKI i in., 1996; Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r.).

Tabela 8.2. Średnia zawartość substancji ropopochodnych, węglowodorów aromatycznych BTEX, sumy BTEX, węgla organicznego i tlenu rozpuszczonego w wodzie podziemnej z obszaru magazynu paliw (KUDEŁACIK i in., 1998b)

Substancja ropopochodna [mg/dm <sup>3</sup> ]	Benzen [mg/dm <sup>3</sup> ]	Toluen [mg/dm <sup>3</sup> ]	Etylobenzen [mg/dm <sup>3</sup> ]	Ksylen [mg/dm <sup>3</sup> ]	Suma BTEX [mg/dm <sup>3</sup> ]	Węgiel organiczny [mg/dm <sup>3</sup> ]	Tlen rozpuszczony [mg/dm <sup>3</sup> ]
3,91	0,014	0,0289	0,031	0,031	0,190	0,089	0,091



# 9

## Metodyka badań

### 9.1. Badania konduktometryczne

W badaniach wykorzystano konduktometry EM31-MK2 i EM34-3XL kanadyjskiej firmy Geonics. Oba konduktometry pozwalają wykonywać pomiary zarówno w pionowym położeniu

dipola ( $VD$ ), jak i w położeniu poziomym ( $HD$ ), a mierzoną wielkością jest zawsze pozorna przewodność elektryczna ośrodka [mS/m] (tabela 9.1). Jednostką sterującą, wspólną dla nich, jest Allegro DAS70.

W układzie dipola pionowego i poziomego zawsze otrzymuje się znaczące różnice wartości

Tabela 9.1. **Parametry techniczne konduktometrów EM31-MK2 oraz EM34-3XL** (*Instrukcja obsługi konduktometru EM31-MK2; Instrukcja obsługi konduktometru EM34-3XL*)

Parametr	Konduktometr			
	EM31-MK2		EM34-3XL	
Mierzona wielkość fizyczna	pozorna przewodność elektryczna [mS/m]		pozorna przewodność elektryczna [mS/m]	
Źródło pola elektromagnetycznego	cewka nadawcza — antena dipolowa (rys. 9.2)		cewka nadawcza — antena dipolowa (rys. 9.3)	
Czujnik	cewka odbiorcza — antena dipolowa (rys. 9.2)		cewka odbiorcza — antena dipolowa (rys. 9.3)	
Rozstaw anten i częstotliwości	3,66 [m]	9 800 [Hz]	10 [m] 20 [m] 40 [m]	6 400 [Hz] 1 600 [Hz] 400 [Hz]
Zasięg głębokościowy	HD3,66	do ok. 3 m	HD10 VD10 HD20 VD20 HD40 VD40	do ok. 7,5 m do ok. 15 m do ok. 15 m do ok. 30 m do ok. 30 m do ok. 60 m
Zakresy pomiarowe	10 [mS/m]		10 [mS/m]	
	100 [mS/m]		100 [mS/m]	
	1 000 [mS/m]		1 000 [mS/m]	
Rozdzielczość odczytu	0,1% pełnego zakresu		0,1% pełnego zakresu	
Dokładność pomiaru	5% przy 20 [mS/m]		5% przy 20 [mS/m]	
Poziom zakłóceń	0,1 [mS/m]		0,2 [mS/m] (może być wyższy w obszarach, gdzie występują zakłócenia od linii wysokiego napięcia)	

rejestrowanego sygnału (McNEILL, 1997). Stosując poziome położenie cewek pomiarowych (dipol *VD*), urządzenie jest czułe na występowanie struktur pionowych i stromo zapadających o ostrych granicach, a nawet względnie słabo przewodzących. W przypadku pionowego położenia cewek pomiarowych (dipol *HD*) urządzenie jest czułe na przewodność otoczenia i stosowane jest przede wszystkim do rozpoznania struktur zalegających horyzontalnie i o niewielkim nachyleniu. Większy kontrast mierzonego parametru uzyskuje się przy pionowym położeniu dipoli (*VD*).

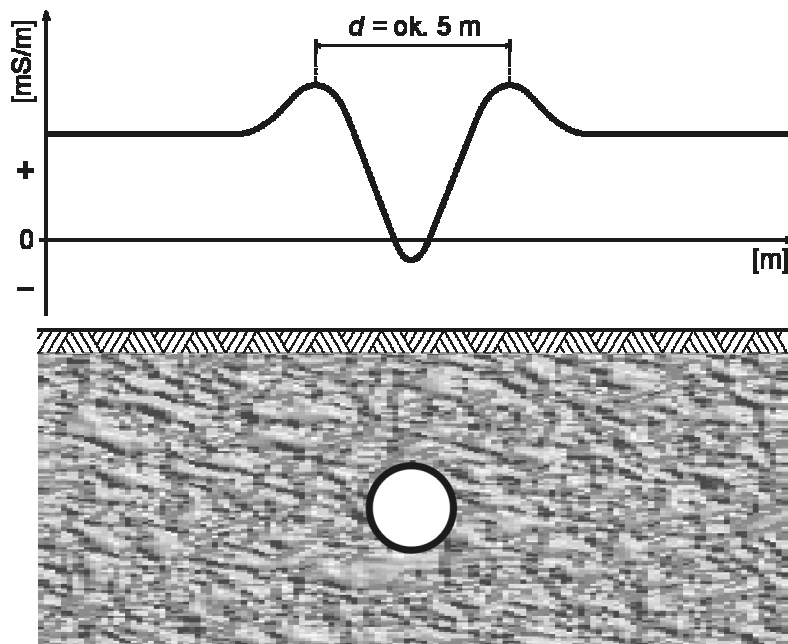
Konduktometry mogą pracować w trzech zakresach pomiarowych (tabela 9.1). W najniższym zawsze uzyskuje się najwyższą i rozdzielczość, i dokładność. W danym zakresie zmiany przewodności są w przybliżeniu zależnością liniową. Przekraczając ustalony zakres, zmiany te przestają być liniowe; może nawet dojść do odwrócenia sygnału. W takich przypadkach na wyświetlaczu pojawiają się „ujemne” wartości przewodności i są to, oczywiście, pomiary obciążone błędem, co jest w pewnym sensie wadą konstrukcyjną konduktometrów. Wszystkie „ujemne”

wartości przewodności zawierają jednak w sobie istotne informacje o rozkładzie przewodności i nie należy ich odrzucać. Świadczą o występowaniu w gruncie silnego obiektu zakłócającego.

Konduktometry, szczególnie serii EM31, są bardzo czułe na podziemne, płytko zalegające przewodniki, jak np.: rury, instalacje elektryczne czy zbiorniki. Tego typu obiekty rozpoznawane są przez bardzo duże zmiany przewodności obserwowane na krótkim odcinku.

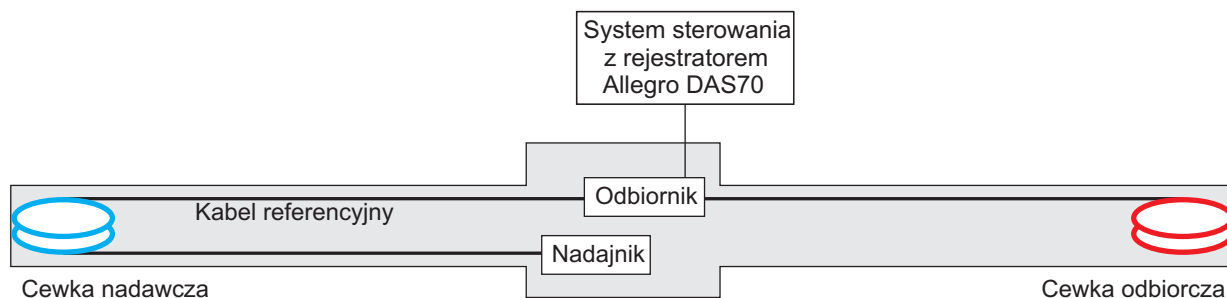
Negatywne wartości przewodności (piki) pojawiają się w przypadku prostopadłego przejścia nad takimi obiektami i dokładnie wskazują ich lokalizację (rys. 9.1). Natomiast przechodząc z konduktometrem wzdłuż takiego obiektu — bezpośrednio nad nim, zawsze rejestruje się dodatnie maksymalne wartości przewodności.

Z uwagi na niejednorodność ośrodka geologicznego, w przypadku przewodności większej od 20 mS/m, zależność między przewodnością zmierzoną a rzeczywistą jest nieliniowa (ANTONIUK, 2001). Mierzone wartości są wtedy zaniżane i w pewnych przypadkach celowe jest wprowadzanie poprawek. Według J. ANTONIUKA (2001), wprowadzanie poprawek jest zasadne,



**Rys. 9.1.** Typowy przebieg krzywej zmian pozornej przewodności elektrycznej nad podziemną infrastrukturą metalową — rurą (konduktometr EM31-MK2). Zaznaczono możliwość występowania „ujemnej” przewodności elektrycznej (*Instrukcja obsługi konduktometru EM31-MK2*)





Rys. 9.2. Schemat blokowy konduktometru EM31-MK2

gdy np. oceniany jest charakter litologiczny utworów skalnych lub stopień skażenia chemicznego wód podziemnych.

**Konduktometr EM31-MK2** — odległość między antenami jest stała, a całość aparatury mieści się we wspólnej obudowie (rys. 9.2). Umożliwia realizację pomiarów w dwóch wersjach: jako punktowe profilowania elektromagnetyczne oraz jako ciągłe profilowania elektromagnetyczne.

Wszystkie pomiary wykonano wzdłuż wcześniej przygotowanych profili w wersji profilowań ciągłych, przy pionowym położeniu dipola pomiarowego (VD) i automatycznym zapisie co

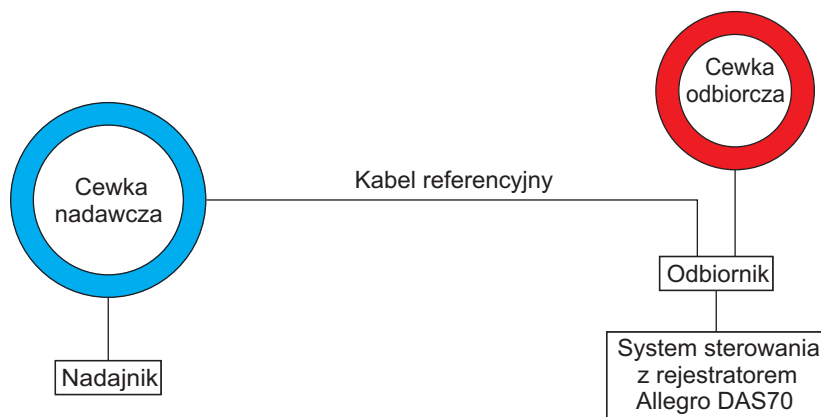
0,5 s (fot. 1). Pozwoliło to uzyskać wartości pozornej przewodności elektrycznej na danych liniach pomiarowych do głębokości ok. 6 m i w odległości od siebie ok. 0,3 m.

Pomiary przeprowadzono na obszarze grupowego składu paliw A JAR w Bornem Sulimowie oraz magazynu paliw JAR w Szprotawie.

**Konduktometr EM34-3XL** (rys. 9.3) — wybór jednego z trzech rozstawów anten jest automatycznie związany z częstotliwością wzbudzanego pola elektromagnetycznego. Częstotliwość jest tak dobrana, aby stosunek rozstawu do głębokości penetracji był stały (SANTOS i in., 2001).



Fot. 1. Pomiar pozornej przewodności elektrycznej konduktometrem EM31-MK2 — metoda profilowań ciągłych (grupowy skład paliw A, pole badawcze b)



Rys. 9.3. Schemat blokowy konduktometru EM34-3XL

Aparatura pozwala także realizować pomiary w dwóch wersjach, podobnie jak konduktometr EM31-MK2. Jednakże z uwagi na trudność zachowania w trakcie profilowań ciągłych współpłaszczyznowości anten i stałej odległości między nimi producent zaleca wykonywać jedynie profilowania punktowe (fot. 2—3).

Cewki konduktometru — nadawcza i odbiorcza, zawsze muszą przemieszczać się wzdłuż profilu równocześnie, ze stałym odstępem, i zawsze w czasie pomiaru muszą być ustawione współpłaszczyznowo.

Pomiary na danym profilu wykonywano po ustawieniu aparatury w punktach z krokiem 5 m



Fot. 2. Pomiar pozornej przewodności elektrycznej konduktometrem EM34-3XL — metoda profilowań punktowych, poziome położenie dipola pomiarowego (*HD*), (grupowy skład paliw **A**)





**Fot. 3.** Pomiar pozornej przewodności elektrycznej konduktometrem EM34-3XL — metoda profilowań punktowych, pionowe położenie dipola pomiarowego (VD); (grupowy skład paliw A)

lub 10 m. Wartości pozornej przewodności elektrycznej rejestrowano automatycznie w zaprogramowanym interwale czasu równym 0,5 s. Stosowano poziome i pionowe położenie dipola pomiarowego z rozstawami 10 m i 20 m. Pomiarzy prowadzono na obszarze grupowego składu paliw A JAR w Bornem Sulinowie.

Realizacja pomiarów konduktometrycznych metodą profilowań ciągłych oraz profilowań punktowych była możliwa dzięki wydatnej pomocy Kolegów, doktorantów oraz magistrantów Katedry Geologii Stosowanej WNoZ Uniwersytetu Śląskiego.

### 9.1.1. Metody interpretacji wyników badań

#### Graficzne obrazowanie wyników

Zapisane w pamięci jednostki sterującej Allegro DAS70 wyniki pozornej przewodności

elektrycznej, za pomocą programu Dat31W i Dat34W, zgrano do komputera, wyrównano linie pomiarowe, a pliki przekonwertowano do formatu Geosoft (*Instrukcja obsługi programu Dat31W, Instrukcja obsługi programu Dat34W*). Wszystkie wyniki badań zostały opracowane w programie graficzno-interpretacyjnym Oasis Montaj (*Instrukcja obsługi programu Oasis Montaj*). Wykreślono w nim metodą krigingu mapy zmian pozornej przewodności elektrycznej do danej głębokości oraz wykresy zmian pozornej przewodności elektrycznej do danej głębokości wzdłuż badanego profilu. Głębokość zawsze wynika z zastosowanego rozstawu cewek oraz położenia dipoli pomiarowych (tabela 9.1).

#### Inwersja 1D wyników pomiarów elektromagnetycznych

Inwersja wykonana została w programie EMIGMA v.7.8. Można ją przeprowadzić metodą optymalizacji normą  $L_1$  i  $L_2$ , metodą Marquardta-Levenberga lub standardową metodą

Occama. Przed rozpoczęciem procesu inwersji ustala się jej parametry (*Instrukcja obsługi programu EMIGMA v.7.8*):

- metodę rozwiązywania zadania prostego;
- warstwowy model startowy: przewidywaną liczbę warstw (max 20), miąższość całkowitą wynikającą z zastosowanych rozstawów i położenia dipoli, zakres oporu właściwego (dolna i górna granica) oraz przewidywany opór właściwy każdej z warstw;
- maksymalną liczbę iteracji;
- dopasowanie końcowe (*target fit*) — wartość graniczną dla metod optymalizacji *normą*  $L_1$  lub  $L_2$ ;
- współczynnik  $\varepsilon_{EM}$  — jeżeli zmiana wartości błędu RMS ( $\Delta$ ) dla  $M$  parametrów modelu w kolejnych iteracjach będzie mniejsza niż zadany współczynnik  $\varepsilon_{EM}$ , czyli:  $\Delta < \varepsilon_{EM}$ , to program uznaje inwersję za zakończoną;
- minimum tolerancji, inaczej: parametr tłumienia, współczynnik Lagrange’a; minimalizuje on wartość *normy*  $L_1$  bądź  $L_2$  dla każdej iteracji tak, aby różnica między wielkościami zmierzonymi a obliczonymi z modelu była jak najmniejsza, mniejsza od zadanej wartości granicznej zwanej tolerancją dopasowania.

Efekt inwersji 1D są przekroje właściwej przewodności elektrycznej ośrodka wzdłuż ba-

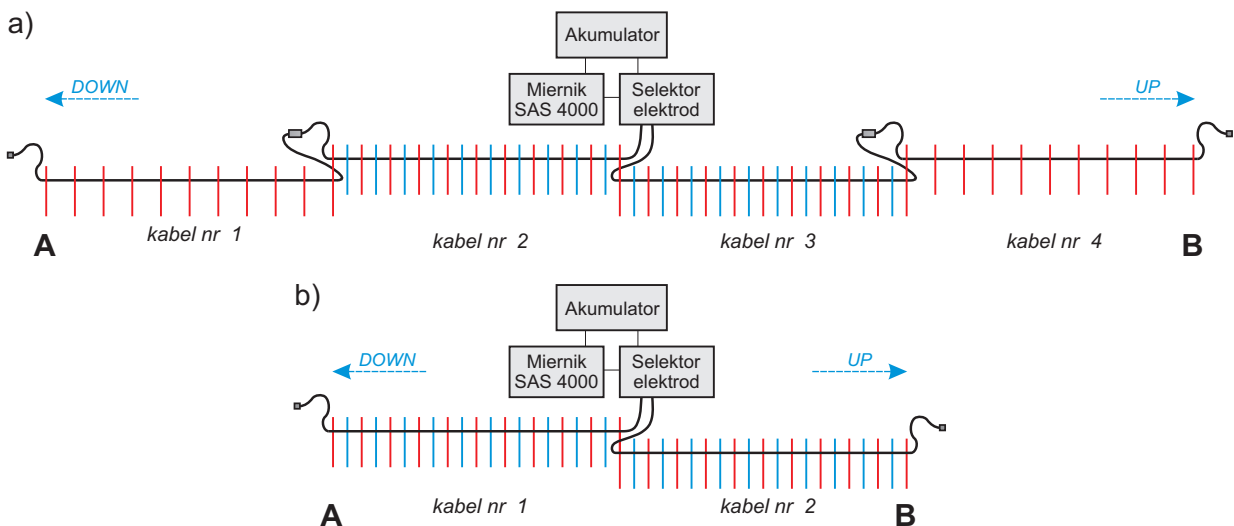
danego profilu, a także blokdiagramy 1D (w formie wizualizacji 3D). Odpowiednimi barwami zaznaczone są poszczególne warstwy i odpowiadająca im właściwa przewodność elektryczna.

## 9.2. Badania elektrooporowe

Badania elektrooporowe prezentowane w niniejszej monografii wykonane zostały metodą obrazowania oporności w systemie Lund Imaging firmy ABEM. Schemat rozstawienia systemu w terenie ilustrują rys. 9.4 i fot. 4.

W skład systemu wchodzi jednostka centralna — sterowany mikrokomputerem selektor elektrod, miernik geoelektryczny oraz komplet 4 kabli wielożyłowych i 61 elektrod ze stali nierdzewnej (rys. 9.4). Selektor umożliwia podłączenie do miernika dowolnej kombinacji czterech elektrod spośród wszystkich podłączonych do kabla wielożyłowego.

Na każdym profilu pomiarowym wszystkie elektrody stabilizowane są w linii prostej, w stałym odstępach od siebie, którego wielkość zależy od planowanej głębokości rozpoznania, i połączone są kablem wielożyłowym z jed-



**Rys. 9.4.** Schemat rozstawienia systemu pomiarowego Lund Imaging:

**a** — rozstaw pełny z wykorzystaniem kompletu 4 kabli (61 elektrod), **b** — rozstaw częściowy z zastosowaniem 2 kabli (41 elektrod)





**Fot. 4.** Pomiar oporności pozornej metodą obrazowania oporności (grupowy skład paliw **A**, pole badawcze **b**)

nostką centralną. Każdorazowo, przed rozpoczęciem pomiarów, system programuje się oraz wykonuje test elektrod.

System Lund Imaging pozwala na dwukierunkowe przesuwanie układu pomiarowego (kierunek *down* lub *up*) na danym profilu pomiarowym (rys. 9.4). Dzięki temu można wykonywać ciągle pomiary, praktycznie na dowolnej długości profilu (kilka kilometrów i więcej). Pomiary można realizować w wersji standardowej (*Long*), zagęszczonej (*Short*) lub w obu wersjach łącznie. Gdy wzdłuż profilu występują znaczne deniwelacje, w późniejszym procesie inwersji należy uwzględnić wysokość zastabilizowanych elektrod.

Akwizycja danych pomiarowych jest automatyczna, z cyfrowym zapisem w pamięci komputera. W praktyce, po wprowadzeniu bieżących ustawień ingerencja operatora wymagana jest tylko w sytuacjach awaryjnych (RUDZKI, 2002).

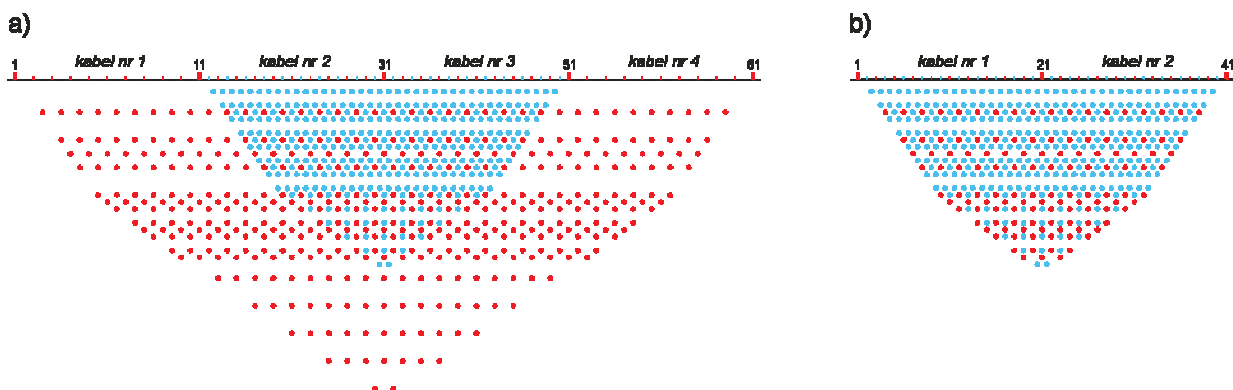
W badaniach zastosowano czteroelektrodowy symetryczny układ pomiarowy Wenner-Schlumberger, będący kombinacją układów Wennera

i Schlumbergera (rys. 3.6). Oporność pozorna mierzona „chwilowym” układem pomiarowym zawsze przyporządkowana jest głębokości w jego geometrycznym środku. Dla układu pomiarowego Wenner-Schlumberger przyjmuje się, że maksymalna głębokość rozpoznania jest rzędu  $1/5$  rozstawu skrajnych elektrod prądowych AB.

Całość badań wykonano w połączonej wersji standardowej i zagęszczonej, co zapewniło bardzo dużo punktów pomiaru oporności pozornej: z zastosowaniem 2 kabli — 454, z użyciem 4 kabli — 748 (rys. 9.5).

Pomiary wykonano na obszarze grupowego składu paliw **A** JAR w Bornem Suliniowie oraz magazynu paliw JAR w Szprotawie.

Pomiary autor zrealizował przy pomocy Kolegów, doktorantów oraz magistrantów Katedry Geologii Stosowanej WNoZ Uniwersytetu Śląskiego.



**Rys. 9.5.** Rozkład punktów pomiaru oporności pozornej w płaszczyźnie XZ, w układzie pomiarowym Wenner-Schlumberger, w połączonej wersji standardowej i zagęszczonej:

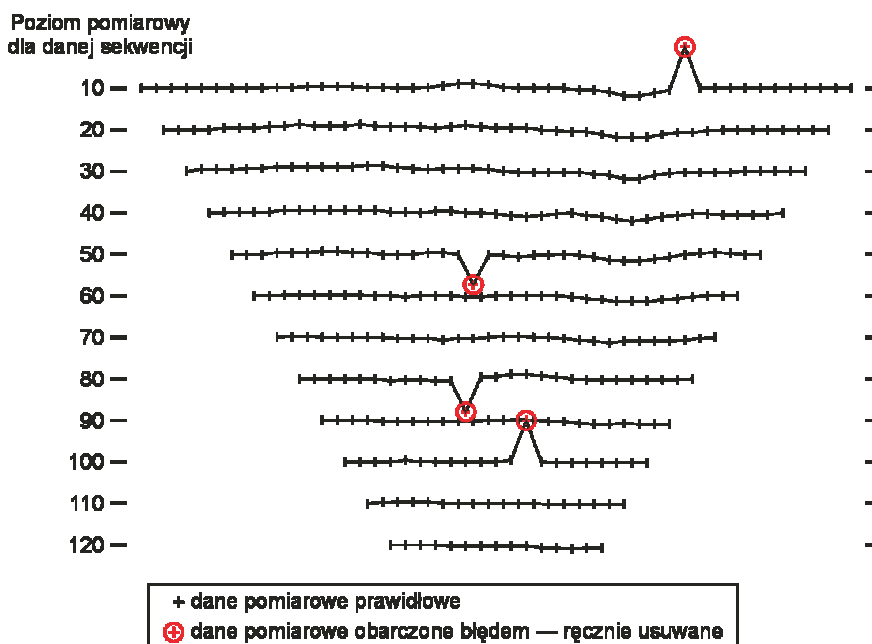
**a** — z zastosowaniem 4 kabli pomiarowych (pełny rozstaw), **b** — z zastosowaniem 2 kabli pomiarowych (częściowy rozstaw)

### 9.2.1. Metoda interpretacji wyników badań

Wyniki pomiarów interpretowane są metodą inwersji 2D w programie Res2Dinv. Przed rozpoczęciem procesu inwersji, edytując dane pomiarowe, sprawdza się ich jakość. Program umożliwia ręczne zamaskowanie (eliminowanie) pojedynczych, wyraźnie błędnych wartości, co przedstawiono na rys. 9.6. Zamaskowane punkty

(zaznaczone czerwonym kółkiem) nie są uwzględniane w późniejszym procesie inwersji. Dzięki temu znacznie poprawia się jakość uzyskanych danych. Odbywa się to jednak kosztem zmniejszenia rozdzielczości modelu.

Następnie ustala się parametry inwersji, takie jak: metodę rozwiązania zadania prostego, współczynnik tłumienia  $\lambda_L$ , liczbę kolejnych iteracji (dopasowań), metodę inwersji (w przypadku inwersji gładkiej — stosunek składowych macierzy  $C$ ), sposób przeliczania jacobianu  $J$ ,



**Rys. 9.6.** Schemat rozmieszczenia punktów pomiarowych z wartościami oporności pozornej. Opcja ręcznego usuwania błędnych danych pomiarowych w programie Res2Dinv (*Instrukcja obsługi programu Res2Dinv*)



liczbę bloków w modelu. Po tych czynnościach bezpośrednio przechodzi się do samego procesu inwersji. Inwersja się kończy, gdy zostaną przeprowadzone wszystkie zaprogramowane iteracje, lub gdy w kolejnych średni błąd kwadratowy RMS (lub błąd bezwzględny ABS w metodzie inwersji wyostrzającej) zmienia się w sposób nieznaczny.

Ważną opcją w programie Res2Dinv jest statystyka błędu RMS. Pozwala ona wyświetlać rozkład procentowy różnic między logarytmami wartości oporności pozornej obserwowanej i obliczonej. Punkty obciążone dużym błędem (powyżej 100%) się usuwa, a inwersję przeprowadza ponownie.

Końcowym efektem przeprowadzonej inwersji jest zawsze przekrój elektrooporowy wzdłuż badanego profilu. Na przekroju barwami zaznaczone są poszczególne warstwy geoelektryczne i odpowiadające im oporności.

### 9.3. Badania atmogeochemiczne

W badaniach zastosowano metodę kolorometryczną — sondowanie metodą Dräger-Stitza

(fot. 5). Aparatura pozwala wykonywać pomiary na dwóch głębokościach: 1 m i 2 m.

Elementem mierzącym jest znajdująca się wewnątrz szklanej rurki substancja aktywna, która pod wpływem par węglowodorowych ulega zabarwieniu. Rurka wyskalowana jest w ppm, a wysokość zabarwienia wskazuje na obecność par węglowodorowych w powietrzu gruntowym oraz na ich koncentrację (*Instrukcja obsługi rurki Dräger*, 2006).

W badaniach zastosowano dwa typy wskaźników rurkowych: tolujen 5/b i węglowodór benzynowy 10/a.

Wykrywacz rurkowy tolujen 5/b pozwala oznaczać i rozróżniać związki aromatyczne: benzen, który daje zabarwienie żółto-zielone, tolujen — zabarwienie jasnobrązowe i ksylen — fioletowe.

Wykrywacz rurkowy węglowodór benzynowy 10/a pozwala oznaczyć *n*-oktan, ale czuły jest także na: *i*-oktan, *n*-heksan, *n*-heptan i *n*-nonan. Zabarwienie jest zawsze brązowo-zielone.

Pomiary przeprowadzano w punktach o określonych współrzędnych, na dwóch głębokościach — 1 m i 2 m, na obszarze grupowego składu paliw A JAR w Bornem Sulinowie. Pomiary w całości wykonane zostały przez autora monografii.



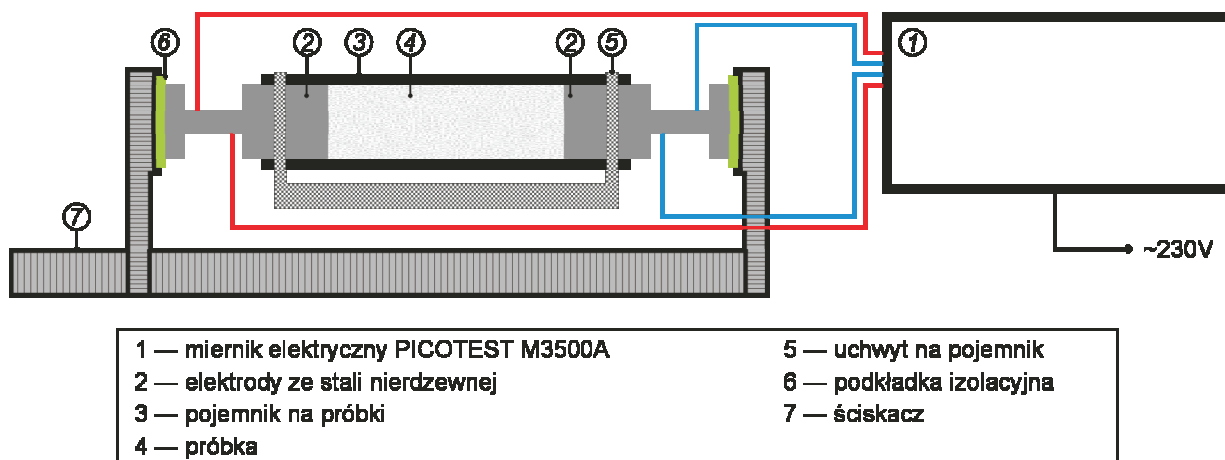
Fot. 5. Sondowanie atmogeochemiczne metodą Dräger-Stitza (grupowy skład paliw A, pole badawcze a)

### 9.4. Wyznaczenie oporności elektrycznej

Oporność elektryczną wyznaczono w funkcji wilgotności w próbkach piasku pobranych z obszaru grupowego składu paliw A JAR w Bornem Sulimowie oraz z obszaru magazynu paliw JAR w Szprotawie. Stanowisko pomiarowe zostało opracowane i wykonane przez autora monografii (rys. 9.7, fot. 6). Pomiary w całości wykonał w laboratorium Katedry Geologii Sto-

sowanej WNoZ Uniwersytetu Śląskiego autor monografii.

Przed rozpoczęciem pomiarów próbki piasku były suszone w standardowej suszarce laboratoryjnej, w temperaturze 50°C, przez 72 godziny. Założono, że po tym czasie wilgotność każdej próbki będzie równa 0%. Do wysuszonej próbki o masie 1 000,00 g stopniowo dolewano ściśle określoną ilość [ml] niskozmineralizowanej wody źródłanej o znanej mineralizacji (tabela 9.2), aby uzyskać określony stopień wilgotności [%].



Rys. 9.7. Schemat stanowiska do pomiaru oporu elektrycznego metodą dwuelektrodową w trybie czteroprzewodowym



Fot. 6. Pomiar oporu elektrycznego metodą dwuelektrodową w trybie czteroprzewodowym

Tabela 9.2. Mineralizacja wody źródłanej niskozmineralizowanej. Skład podany przez producenta „Żywiec Zdrój” SA

Typ wody	Mineralizacja [mg/l]		
	kationy	aniony	ogólna
Woda źródłana niskozmineralizowana „Żywiec Zdrój”	magnezowy $Mg^{2+} = 5,40$ wapniowy $Ca^{2+} = 31,80$ sodowy $Na^+ = 14,80$	wodorowęglanowy $HCO_3^- = 101,41$ chlorkowy $Cl^- = 2,53$ fluorkowy $F^- = 0,08$	185,54

Tak przygotowaną próbkę umieszczano w pojemniku i każdorazowo sztucznie zagęszczano, 10-krotnie uderzając metalowym ubijakiem o masie 2,5 kg. W trakcie pomiarów próbka z przyłożonymi głowicami była ściskana w standardowym ścisku stolarskim. Dla każdego stopnia zawilgocenia opór mierzono przez 75 min. Odczyty rejestrowano od 15. min, z częstotliwością co 5 min. Rejestrowane opory przez pierwsze 15 min charakteryzowały się bowiem stosunkowo dużym rozrzutem, dochodzącym nawet do 10—20%. Dla każdego stopnia zawilgocenia każdorazowo rejestrowano 13 wartości oporu, a ich uśrednioną wartość przyjęto do obliczenia oporności właściwej, zgodnie z wzorem 3.23. Pomiary wykonano w temperaturze 20°C.

## 9.5. Wyznaczenie elektrycznej przewodności właściwej

Elektryczną przewodność właściwą wyznaczono w temperaturze 20°C, konduktometrem mikrokomputerowym SC300 Slandi, w wodzie destylowanej oraz w wodzie źródłanej niskozmineralizowanej (tabela 9.2) w funkcji stężenia kwasu cytrynowego. Kwas ten powstaje w procesie bioremediacji skażeń ropopochodnych drożdżami *Yarrowia lipolytica*. Pomiary wykonane zostały przez autora monografii w laboratorium Katedry Geologii Stosowanej WNoZ Uniwersytetu Śląskiego.





## Zakres wykonanych prac terenowych i laboratoryjnych

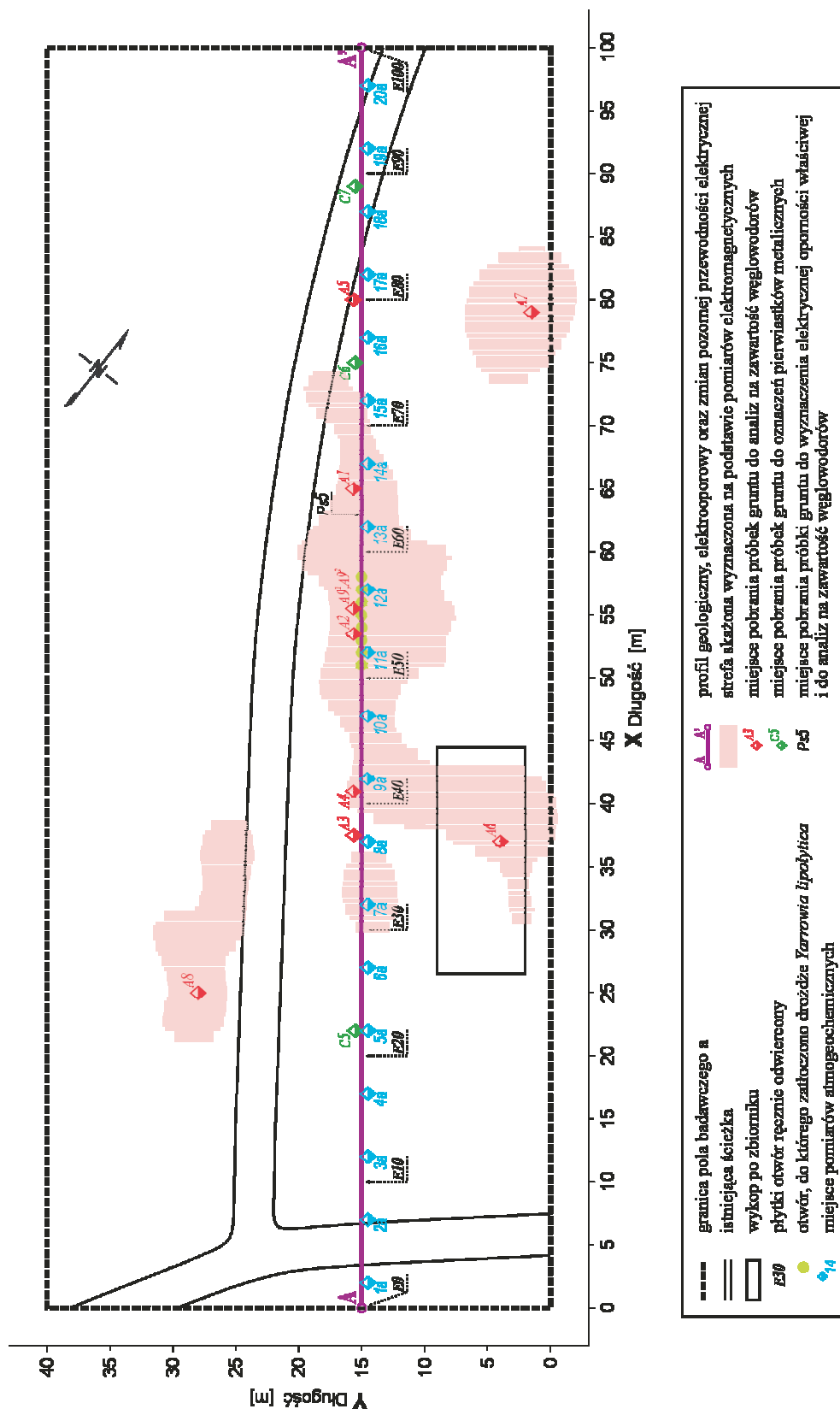
Badania geofizyczne na obszarze byłego poligonu wojskowego JAR w Bornem Sulinowie autor prowadził na przestrzeni wielu lat (1998—2010). W tym okresie, w poszczególnych latach, badania prowadzone były w różnym zakresie i w różnej kolejności. Wszystkie badania związane z rozpoznaniem skażeń zgrupowane zostały w I etapie prac, a te dotyczące kontroli procesu bioremediacji — w etapie II. W III etapie badań zgrupowano prace wykonane w jednym sezonie badawczym, na obszarze byłego magazynu paliw JAR w Szprotawie, związane z rozpoznaniem skażeń w odmiennych warunkach środowiskowych.

### I etap prac

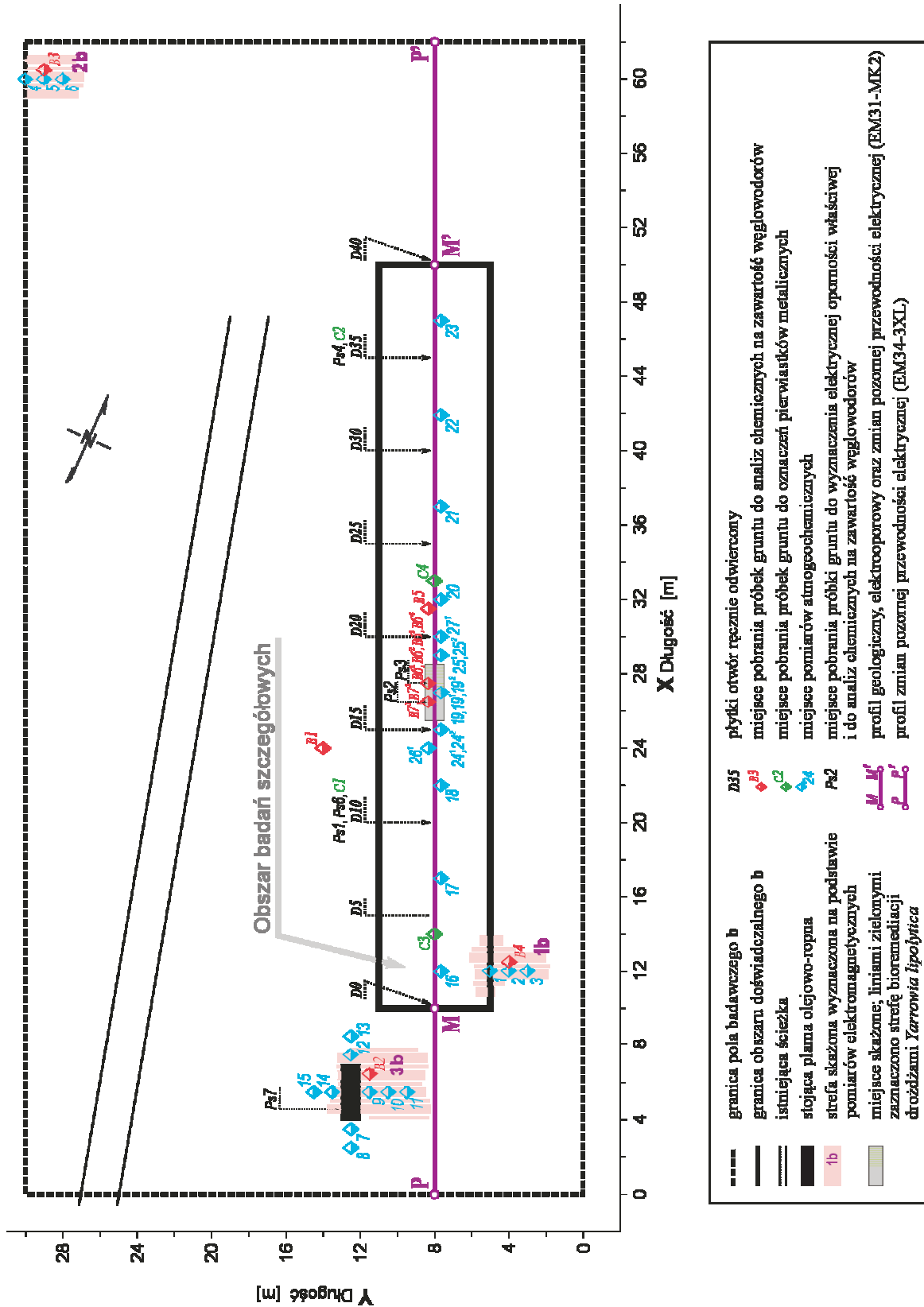
#### Rozpoznanie skażeń archiwalnych

- Metodą tachimetryczną oraz GPS RTK sporządzono mapę sytuacyjno-wysokościową bazy paliwowej A JAR w Bornem Sulinowie (rys. 8.2).
- Wzdłuż wytyczonych geodezyjnie równoległych linii pomiarowych, odległych od siebie o 5 m, metodą profilowań ciągłych, konduktometrem EM31-MK2, wykonano zdjęcie elektromagnetyczne całej bazy.
- Wzdłuż profilu H—H' o długości 450 m (rys. 8.2), przecinającego bazę i miejsca skażeń archiwalnych — strefy D, F i G, konduktometrem EM34-3XL wykonano punktowe profilowania elektromagnetyczne z krokiem 10 m. Badania wykonano przy dwóch rozstawach i położeniach dipoli: HD10, VD10, HD20 i VD20. Wzdłuż tego samego profilu wykonano pomiary elektrooporowe przy pełnym rozstawie systemu pomiarowego LUND, z odległością 2,5 m między elektrodami, w wersji standardowej i zagęszczonej. Z uwagi na deniwelacje dochodzące do 6 m metodą niwelacyjną wyznaczono wysokość każdej z elektrod.
- Wytyczono pole badawcze **a**, obejmujące kilka skażeń archiwalnych zlokalizowanych metodą konduktometryczną, i jedno wytypowane z nich szczegółowo badano wzdłuż profilu A—A' o długości 100 m (rys. 8.2, 10.1). Wzdłuż tego profilu wykonano:
  - punktowe profilowania elektromagnetyczne z krokiem 5 m, przy rozstawie anten HD10;
  - pomiary elektrooporowe z wykorzystaniem 2 kabli pomiarowych (rozstaw częściowy), z odległością między elektrodami równą 2,5 m, w wersji standardowej i zagęszczonej;
  - 11 ręcznych odwiertów do głębokości 3,5 m każdy, w stałej odległości 10 m od siebie (oznaczone czarnymi literami *E*), w celu szczegółowego rozpoznania najpłytszej budowy geologicznej;
  - niwelację techniczną z krokiem 2 m;
  - sondowania atmogeochemiczne z krokiem 5 m, jako pomiary uzupełniające (oznaczone niebieskimi cyframi), aby stwierdzić lub wykluczyć obecność par węglowodorów.
- Na „czystym” fragmencie bazy paliwowej **A**, wydzielonym na podstawie wcześniejszych badań elektromagnetycznych, wytyczono pole badawcze **b** o powierzchni 62 m · 30 m (rys. 8.2, 10.2).





Rys. 10.1. Mapa sytuacyjna pola badawczego a (ŻOGAŁA i in., 2008a, zmienione)



Rys. 10.2. Mapa sytuacyjna pola badawczego b (ŻOGAŁA i in., 2009b, zmienione)

Wzdłuż geodezyjnie wyznaczonych, równoległych linii pomiarowych, oddalonych od siebie o 2 m, metodą profilowań ciągłych, konduktometrem EM31-MK2, wykonano szczegółowe zdjęcie elektromagnetyczne.

W miejscach niewielkich, punktowych skażeń archiwalnych 1b i 2b oraz wokół stojącej plamy olejowo-ropnej 3b wykonano sondowania atmosfgeochemiczne (oznaczone niebieskimi cyframi), aby stwierdzić lub wykluczyć występowanie par węglowodorów.

#### Rozpoznanie skażenia świeżego

- Na polu badawczym **b** wytyczono profil pomiarowy P—P' o długości 62 m (rys. 10.2). Wzdłuż niego, konduktometrem EM34-3XL, wykonano punktowe profilowania elektromagnetyczne z krokiem 5 m w położeniach anten HD10, VD10, HD20 i VD20.
- W granicach pola badawczego **b** wytyczono obszar badań szczegółowych o wymiarach 6 m·40 m (rys. 10.2), na którym zasymulowano hipotetyczny wyciek substancji ropopochodnej. W tym celu jesienią 2007 r. w szurfie o głębokości 0,5 m i powierzchni 3 m·1 m przeprowadzono kontrolowane skażenie, rozlewając 50 l substancji ropopochodnej (40 l oleju napędowego + 10 l substancji ropopochodnej ze stojącej plamy olejowo-ropnej). Szurf ten następnie zasypano. Na obszarze tym, bezpośrednio przed skażeniem i 1 dzień po skażeniu, metodą profilowań ciągłych, wzdłuż równoległych linii oddalonych od siebie o 1 m, sporządzono szczegółowe zdjęcie elektromagnetyczne.
- Wzdłuż dwustronnie skróconego profilu P—P', oznaczonego jako M—M', o długości 40 m (rys. 10.2) wykonano:
  - ciągłe profilowania elektromagnetyczne w trzech seriach: przed skażeniem, 1 dzień po skażeniu oraz 8 miesięcy po skażeniu;
  - pomiary elektrooporowe z wykorzystaniem dwóch kabli, z odległością między elektrodami równą 1,0 m, w wersji standardowej i zagęszczonej, także w trzech seriach: przed skażeniem, 1 dzień po skażeniu oraz 8 miesięcy po skażeniu;

- 9 ręcznych odwiertów do głębokości 5,2 m każdy, w stałej odległości 5 m od siebie (oznaczone czarnymi literami *D*), w celu szczegółowego rozpoznania najpłytszej budowy geologicznej; otwory odwiercono przed kontrolowanym skażeniem ośrodka;
- sondowania atmosfgeochemiczne z krokiem 5 m jako pomiary uzupełniające (oznaczone niebieskimi cyframi). Powtórzono je w kilku punktach nad miejscem eksperymentu po 2 dniach od skażenia (cyfry z górnym indeksem 1) i po 8 miesiącach od skażenia (cyfry z górnym indeksem 2); celem było stwierdzenie lub wykluczenie obecności par węglowodorów nad miejscem eksperymentu (skażeniem świeżym) oraz miejscami udokumentowanych skażeń archiwalnych, wieloletnich.

#### Badania laboratoryjne

- Oznaczenia zawartości węglowodorów wykonano w próbkach pobranych z ręcznie odwierconych otworów, ze stałych głębokości wzrastających o 0,5 m.

Na polu badawczym **a** odwiercono 8 otworów o głębokości 2,5—3,5 m, oznaczonych czerwonymi literami *A* (rys. 10.1), z czego:

- w miejscach skażeń archiwalnych 6 otworów: *A1*, *A2*, *A4*, *A6*, *A7* i *A8*;
  - w miejscach „czystych” 2 otwory: *A3* i *A5*.
- Łącznie wykonano 44 oznaczenia.

Na polu badawczym **b** odwiercono 9 otworów o głębokości 4,0 m każdy, oznaczonych czerwonymi literami *B* (rys. 10.2), z czego:

- 5 otworów przed kontrolowanym skażeniem: *B1* i *B5* w miejscu „czystym”, *B2*, *B3* i *B4* w miejscu niewielkich, punktowych skażeń archiwalnych;
- 2 otwory w miejscu eksperymentu, 1 dzień po skażeniu: *B6<sup>1</sup>* i *B7<sup>1</sup>*;
- 2 otwory w miejscu eksperymentu, 8 miesięcy po skażeniu: *B6<sup>2</sup>* i *B7<sup>2</sup>*.

W sumie wykonano 72 oznaczenia.

W pozostałej części grupowego składu paliw **A** odwiercono 12 otworów o głębokości 2,5—3,5 m, oznaczonych czerwonymi literami *D* (rys. 8.2), z czego:

- w miejscach „czystych” 4 otwory: *D1*, *D5*, *D8*, *D11*;
- w strefach skażeń archiwalnych 3 otwory: *D4*, *D7*, *D12*;
- w miejscach skażeń archiwalnych udokumentowanych metodą konduktometryczną 5 otworów: *D2*, *D3*, *D6*, *D9* i *D10*.

Łącznie wykonano 71 oznaczeń.

Dokładną lokalizację wszystkich odwiertów, z których pobrano próbki do oznaczeń węglowodorów, podano w tabelach z wynikami oznaczeń w rozdziale 11.

- Oznaczenia zawartości pierwiastków metalicznych wykonano na serii 10 próbek pobranych z miejsc „czystych”, z głębokości 0,0—1,4 m (oznaczonych zielonymi literami *C*) (rys. 8.2, 10.1 i 10.2). W każdej próbce oznaczono zawartość [mg/kg] 9 pierwiastków: cynku, ołowiu, żelaza, kadmu, manganu, niklu, miedzi, chromu i magnezu. Dokładną lokalizację oraz głębokość, z jakiej próbki zostały pobrane, podano także w tabeli zbiorczej z wynikami oznaczeń w rozdziale 11.
- Oznaczenie składu mineralnego wykonano na serii 6 próbek piasku średnioziarnistego, z czego 3 to piasek jasnożółty (*M1*, *M2* i *M3*), a 3 — piasek rdzawy (*M4*, *M5* i *M6*). Wszystkie zostały pobrane z obszarów „czystych”, z głębokości 0,1—0,5 m (rys. 8.2, tabela 10.1).

$1,5 \cdot 10^8$  kom./ml, unieruchomionej w 1600 ml alginianu sodu. Preparat przygotowany został w laboratorium Wydziału Biotechnologii i Mikrobiologii Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu w ramach współpracy.

Proces bioremediacji kontrolowano wzdłuż profilu A—A' metodą punktowych profilowań elektromagnetycznych z krokiem 5 m, przy jednym rozstawie anten HD10, oraz metodą obrazowania oporności przy częściowym rozstawie w wersji standardowej i zagęszczonej i z odległością między elektrodami równą 2,5 m. Pomiary wykonano w trzech seriach:

- po 4 miesiącach od rozpoczęcia procesu bioremediacji (jesień);
- po 12 miesiącach od rozpoczęcia procesu bioremediacji (wiosna);
- po 16 miesiącach od rozpoczęcia procesu bioremediacji (jesień).

Kontrola procesu bioremediacji skażenia świeżego — pole badawcze **b**

Połowę obszaru skażonego (szurfu), o powierzchni  $1,5 \text{ m} \cdot 1,0 \text{ m}$ , poddano procesowi bioremediacji, zakopując na głębokości 0,5 m biomasę z drożdżami *Yarrowia lipolytica* w postaci maty (rys. 10.2). Preparat przygotowany został w laboratorium Wydziału Biotechnologii i Mi-

Tabela 10.1. Lokalizacja miejsc pobrania próbek do oznaczenia składu mineralnego

Współrzędne miejsca pobrania próbki (obszar bazy A, rys. 8.2)	Próbka					
	piasek średnioziarnisty jasnożółty			piasek średnioziarnisty rdzawy		
	<i>M1</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>	<i>M4</i>	<i>M5</i>	<i>M6</i>
X [m]	153	50	285	227	286	339
Y [m]	325	225	171	441	431	448

## II etap prac

Kontrola procesu bioremediacji skażenia archiwalnego — pole badawcze **a**

Wzdłuż profilu A—A' (pole badawcze **a**), na odcinku 51—58 m, odwiercono 8 otworów o głębokości 1,0 m każdy (rys. 10.1). Do otworów wiano preparat z drożdżami *Yarrowia lipolytica*, uzyskany z 400 ml płynnej biomasy zawierającej

krobiologii Żywności Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu.

Proces bioremediacji kontrolowano wzdłuż profilu M—M' metodą ciągłego profilowania elektromagnetycznego oraz obrazowania oporności, przy częściowym rozstawie w wersji standardowej i zagęszczonej, z odległością między elektrodami równą 1,0 m. Pomiary wykonano w dwóch seriach:

- po 4 miesiącach od rozpoczęcia procesu bioremediacji (jesień);

— po 12 miesiącach od rozpoczęcia procesu bioremediacji (wiosna).

#### Badania laboratoryjne

- Oznaczenia zawartości węglowodorów wykonano w próbkach pobranych z ręcznie odwierconych otworów, ze stałych głębokości wzrastających o 0,5 m.

z obszarów badawczych **a** i **b** (oznaczone czarnymi literami *Ps*) (rys. 10.1, 10.2). Miejsce pobrania próbek wraz z ich opisem zestawiono w tabeli 10.2.

- Wyznaczenie zmian elektrycznej przewodności właściwej w niskozmineralizowanej wodzie źródłanej oraz w wodzie destylowanej w funkcji stężenia kwasu cytrynowego.

Tabela 10.2. Lokalizacja miejsc pobrania próbek i ich opis

Próbka	Lokalizacja	Głębokość [m]	Opis
<i>Ps1</i>	Pole badawcze <b>b</b> 20 m profilu P—P'	0,8—1,0	Piasek średnioziarnisty, jasnożółty. Próbka pobrana z miejsca „czystego”. W próbce, metodą ASA, oznaczono zawartość pierwiastków metalicznych
<i>Ps2</i>	Pole badawcze <b>b</b> 26,5 m profilu P—P'	0,8—1,0	Piasek średnioziarnisty, jasnożółty. Próbka pobrana z miejsca, które zostało 20 miesięcy wcześniej skażone (skażenie świeże)
<i>Ps3</i>	Pole badawcze <b>b</b> 27,5 m profilu P—P'	0,8—1,0	Piasek średnioziarnisty, jasnożółty. Próbka pobrana z miejsca skażenia świeżego, w którym przez 12 miesięcy zachodził proces bioremediacji
<i>Ps4</i>	Pole badawcze <b>b</b> 45 m profilu P—P'	0,1—0,2	Piasek średnioziarnisty, rdzawy. W próbce, metodą ASA, oznaczono zawartość pierwiastków metalicznych
<i>Ps5</i>	Pole badawcze <b>a</b> 63 m profilu A—A'	1,6—1,8	Piasek średnioziarnisty, jasnożółty. Próbka pobrana z miejsca skażenia archiwalnego
<i>Ps6</i>	Pole badawcze <b>b</b> 20 m profilu P—P'	1,0—1,2	Piasek średnioziarnisty, jasnożółty. Próbka pobrana z miejsca „czystego”. Po wysuszeniu do wilgotności 0% została skażona substancją ropopochodną, pochodzącą ze stojącej plamy olejowo-ropnej
<i>Ps7</i>	Pole badawcze <b>b</b>	—	Substancja ropopochodna pobrana ze stojącej plamy olejowo-ropnej

Na polu badawczym **a** odwiercono 2 otwory o głębokości 2,5 m każdy, po 4 miesiącach od rozpoczęcia bioremediacji — otwór *A9*<sup>1</sup>, i po 12 miesiącach od rozpoczęcia bioremediacji — otwór *A9*<sup>2</sup> (rys. 10.1).

Na polu badawczym **b** odwiercono 2 otwory o głębokości 5,0 m każdy, także po 4 miesiącach od rozpoczęcia bioremediacji — otwór *B6*<sup>3</sup>, a po 12 miesiącach od rozpoczęcia bioremediacji — otwór *B6*<sup>4</sup> (rys. 10.2).

Łącznie wykonano 30 oznaczeń.

Oznaczenie zawartości węglowodorów wykonano również w 6 próbkach piasku, w których następnie wyznaczono oporność elektryczną w funkcji wilgotności — próbki *Ps1*—*Ps6* (rys. 12.1, 12.2).

- Wyznaczenie oporności elektrycznej w funkcji wilgotności w próbkach piasku pobranych

### III etap prac

Wzdłuż wytyczonego profilu S—S' o długości 100 m, przechodzącego ze strefy „skażonej” substancjami ropopochodnymi do strefy „czystej” (rys. 8.5, 8.6), wykonano:

- pomiary konduktometryczne metodą profilowań ciągłych;
- pomiary elektrooporowe z odległością między elektrodami 1,0 m, z zastosowaniem dwóch kabli pomiarowych;
- ręcznie odwiercono dwa otwory, oznaczone jako *S20* i *S80*, o głębokości odpowiednio 3,3 m i 3,2 m; z otworów tych pobrano próbki piasku z głębokości 1,0 m — *PP1* i *PP2*, oraz próbki wody do wyznaczenia oporności elektrycznej — *PW1* i *PW2*.



# 11

## Omówienie i dyskusja wyników badań

Badania geofizyczne przeprowadzone zostały w ośrodkach piaszczystych strefy aeracji na dwóch obszarach: byłej bazy paliwowej **A** JAR w Bornem Sulinowie i byłego magazynu paliw JAR w Szprotawie. Oba obszary różnią się budową geologiczną, głównie zaś warunkami hydrogeologicznymi.

Pierwszy z obszarów jest ośrodkiem wysokooporowym — poziom wodonośny zalega głęboko i jest nieciągły, a różnoziarniste osady piaszczyste są bardzo suche. Warstwa gleby jest bardzo słabo wykształcona, bardzo cienka i na większości obszaru nie występuje.

Drugi obszar jest ośrodkiem niskooporowym — poziom wodonośny zalega tu płytko, ma znaczną miąższość, a warstwa gleby jest stosunkowo dobrze wykształcona. Bogata jest też szata roślinna.

Kompleksowe badania geofizyczne terenowe i laboratoryjne przeprowadzone zostały w warunkach ośrodka wysokooporowego w dwóch etapach. Etap I sprowadzał się do rozpoznania skażeń ropopochodnych archiwalnych i świeżych, a etap II — do geoelektrycznej kontroli procesu bioremediacji tych skażeń.

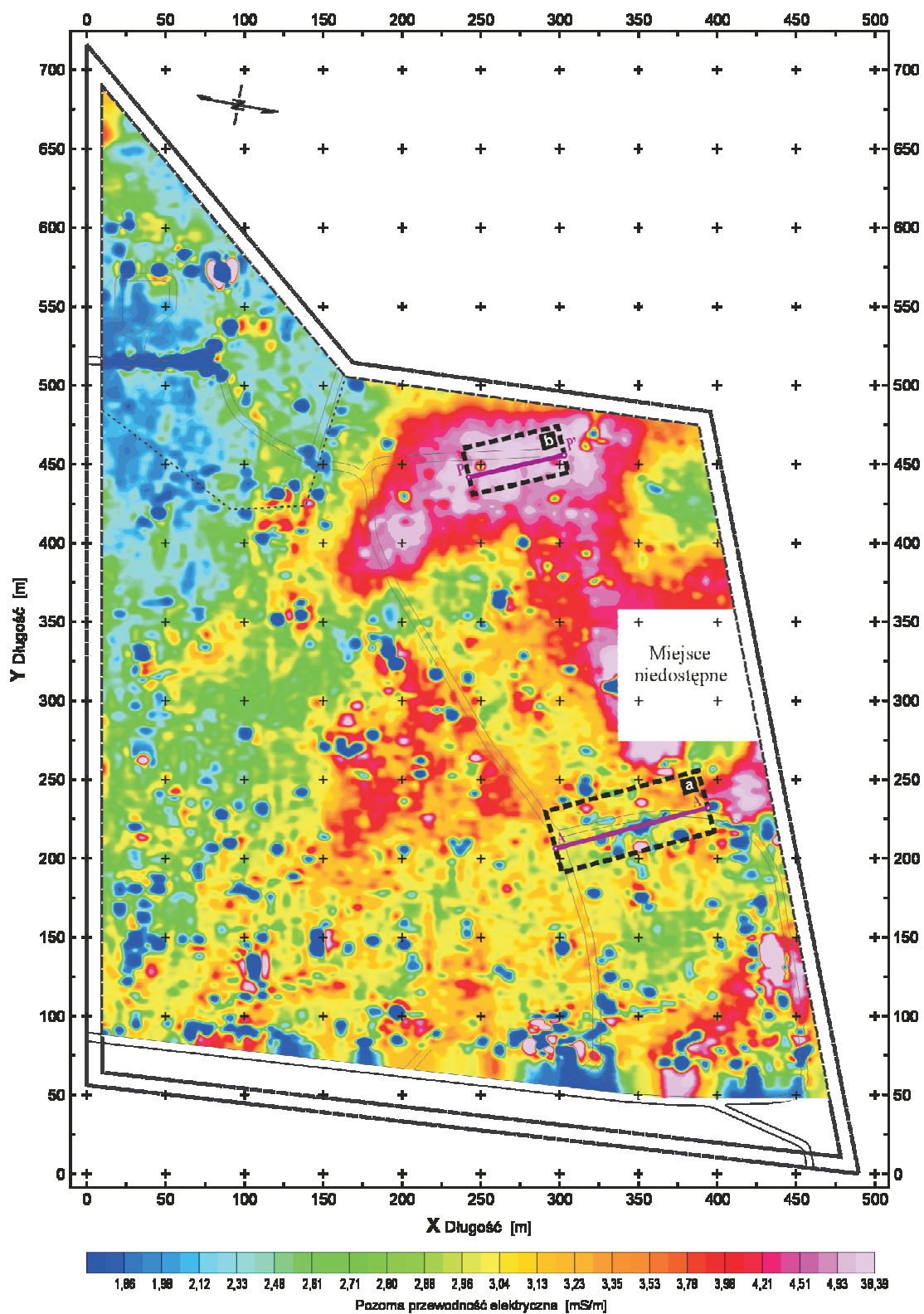
W III etapie, w warunkach ośrodka niskooporowego, wykonano jedynie badania uzupełniające w ograniczonym zakresie, by prześledzić i wyjaśnić ewolucję modeli skażeń w różnych, odmiennych warunkach środowiskowych.

### 11.1. Identyfikacja skażeń archiwalnych w ośrodku wysokooporowym

Pozorna przewodność elektryczna do głębokości ok. 6 m na większości obszaru grupowego składu paliw **A** waha się w granicach 1—5 mS/m (rys. 11.1). Tak niskie wartości można wiązać z występującymi tu bardzo suchymi osadami piaszczystymi, głównie średnio- i drobnoziarnistymi (rys. 8.3—8.4), oraz obecnością w nich produktów ropopochodnych. Analiza materiałów archiwalnych oraz przeprowadzone badania laboratoryjne wskazują, że obszary o pozornej przewodności elektrycznej powyżej 2,5 mS/m można uważać za „czyste”, a poniżej 2,5 mS/m — za skażone w okresie eksploatacji bazy (skażenia archiwalne).

Ekstremalne wartości, zarówno negatywne, jak i pozytywne, ewidentnie związane są z płytko zalegającymi, często widocznymi na powierzchni obiektami typu rurociągi, instalacje elektryczne, żelbetony.

Na obszarach „czystych”, o przewodności w granicach 2,5—3,0 mS/m, w składzie mineralicznym piasków dominują przede wszystkim dobrze obtoczone ziarna kwarcu — próbki *M1*, *M2* i *M3* (rys. 8.2, tabela 10.1). W ilości kilkunastu procent stwierdzono skalenie z szeregu albit — andezyn i ortoklaz, a w niewielkich ilościach kalcyt, dolomit, miki, amfibole z szeregu tremolit — aktynolit — hornblendy oraz krzemiany warstwowe: chloryty magnezowo-żelaziste i illit. Obszary te nie wykazują podwyższonej koncentracji pierwiastków metalicznych — próbki *C1*, *C3*, *C4*, *C5* i *C6* (tabela 11.1).



Rys. 11.1. Mapa zmian pozornej przewodności elektrycznej gruntu do głębokości ok. 6 m (konduktometr EM31-MK2; VD) (ŻOGAŁA i in., 2009a, zmienione)

Tabela 11.1. Zawartość w próbkach piasku wybranych pierwiastków metalicznych

Oznaczenie próbki	Współrzędne miejsca pobrania próbki	Głębokość [m]	Litologia	Zn [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Fe [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Ni [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Mg [mg/kg]
<b>C1</b>	pole badawcze <b>b</b> 20 m profilu P—P' otwór D10	0,8—1,0	piasek średnioziarnisty wykonano oznaczenie ASA	11,3	—	346,4	—	55,9	—	11,4	—	466,8
<b>C2</b>	pole badawcze <b>b</b> 45 m profilu P—P' otwór D35	0,1—0,2	piasek średnioziarnisty rdzawy wykonano oznaczenie ASA	84,9	21,8	8 548,9	—	95,1	—	57,1	12,0	453,6
<b>C3</b>	pole badawcze <b>b</b> 14 m profilu P—P'	0,4—0,5	piasek średnioziarnisty	10,7	—	417,2	—	52,3	—	13,8	—	502,3
<b>C4</b>	pole badawcze <b>b</b> 33 m profilu P—P'	1,3—1,4	piasek drobnoziarnisty	14,1	—	311,5	—	42,6	—	9,7	—	486,5
<b>C5</b>	pole badawcze <b>a</b> 22 m profilu A—A'	0,4—0,5	piasek średnioziarnisty	11,5	2,1	368,1	—	47,4	—	10,5	3,4	487,9
<b>C6</b>	pole badawcze <b>a</b> 75 m profilu A—A'	0,2—0,3	piasek drobnoziarnisty	15,9	—	289,8	—	33,7	—	7,1	2,2	494,2
<b>C7</b>	pole badawcze <b>a</b> 89 m profilu A—A'	0,0—0,1	piasek średnioziarnisty rdzawy	96,5	24,2	8 622,7	—	103,1	3,4	62,7	16,5	501,8
<b>C8</b>	obszar bazy A X = 161 m Y = 239 m	0,0—0,1	piasek średnioziarnisty rdzawy	91,2	26,3	8 734,2	—	120,2	2,3	53,4	14,3	511,2
<b>C9</b>	obszar bazy A X = 240 m Y = 283 m	0,0—0,1	piasek średnioziarnisty rdzawy	83,8	20,5	8 427,1	—	98,3	—	62,8	11,4	472,2
<b>C10</b>	obszar bazy A X = 309 m Y = 371 m	0,0—0,1	piasek średnioziarnisty rdzawy	89,4	22,7	8 598,8	—	92,5	—	59,2	12,5	489,0

W polu żółtym próbki piasku średnioziarnistego rdzawego.

Tabela 11.2. Zawartość substancji ropopochodnych w próbkach piasku pobranych z obszaru byłej bazy paliwowej A

Otwór (próbki)	Współrzędne miejsca pobrania próbki	Głębokość [m p.p.t.]	Litologia	Zawartość substancji ropopochodnych [mg/kg s.m.]		
				„benzyny” C <sub>6</sub> –C <sub>12</sub>	„oleje” >C <sub>12</sub>	suma węglowodorów
1	2	3	4	5	6	7
<i>D1</i>	obszar bazy A X = 268 m Y = 265 m	0,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,0	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
		1,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		2,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		2,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		3,0	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
<i>D2</i>	obszar bazy A X = 25 m Y = 575 m	0,5	Ps	26,1	722,3	748,4
		1,0	Ps	41,4	966,8	1 008,2
		1,5	Pd	73,5	1 347,6	1 421,1
		2,0	Pd	168,1	2 847,3	3 015,4
		2,5	Pd	113,5	3 558,4	3 671,9
		3,0	Ps	68,4	4 151,2	4 219,6
<i>D3</i>	obszar bazy A X = 46 m Y = 427 m	0,5	Pd	17,3	422,1	439,4
		1,0	Pd	21,5	484,3	505,8
		1,5	Pd	66,2	1 512,1	1 578,3
		2,0	Ps	43,0	2 345,4	2 388,4
		2,5	Ps	11,7	1 073,7	1 085,4
<i>*D4</i>	obszar bazy A X = 103 m Y = 130 m	0,5	Ps	7,9	38,5	46,4
		1,0	Ps	<1,0	63,3	63,3
		1,5	Ps	33,2	151,3	184,5
		2,0	Ps	8,8	71,3	80,1
		2,5	Ps	<1,0	2 075,8	2 075,8
<i>D5</i>	obszar bazy A X = 144 m Y = 398 m	0,5	Ps	<1,0	5,2	5,2
		1,0	Pd	<1,0	14,0	14,0
		1,5	Pd	<1,0	14,7	14,7
		2,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		2,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		3,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
<i>*D6</i>	obszar bazy A X = 415 m Y = 208 m	0,5	Ps	<1,0	93,5	93,5
		1,0	Ps	<1,0	527,7	527,7
		1,5	Ps	15,1	789,0	804,1
		2,0	Pd	17,5	956,4	973,9
		2,5	Ps	10,6	4 158,9	4 169,5
<i>*D7</i>	obszar bazy A X = 333 m Y = 105 m	0,5	Pd	5,1	73,7	78,8
		1,0	Pd	3,0	91,4	94,4
		1,5	Pd	9,9	217,6	227,5
		2,0	Pd	7,4	118,3	125,7
		2,5	Pd	<1,0	3 206,5	3 206,5
		3,0	Pd	<1,0	2 831,2	2 831,2
<i>*D8</i>	obszar bazy A X = 319 m Y = 290 m	0,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		2,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		2,5	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
		3,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0

1	2	3	4	5	6	7
<i>*D9</i>	obszar bazy A X = 211 m Y = 254 m	0,5	Ps	5,2	69,6	74,8
		1,0	Ps	4,3	127,4	131,7
		1,5	Ps	24,7	379,1	403,8
		2,0	Ps	3,9	789,3	793,2
		2,5	Ps	9,2	855,6	864,8
		3,0	Pd	14,8	1 035,9	1 050,7
		3,5	Ps	11,2	1 304,4	1 317,6
<i>*D10</i>	obszar bazy A X = 120 m Y = 352 m	0,5	Ps	<1,0	419,2	419,2
		1,0	Pd	10,4	732,5	742,9
		1,5	Pd	24,5	1 294,0	1 318,5
		2,0	Ps	45,8	2 083,1	2 128,9
		2,5	Ps	52,7	3 346,7	3 399,4
		3,0	Pd	39,6	2 862,8	2 902,4
<i>*D11</i>	obszar bazy A X = 384 m Y = 396 m	0,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		2,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		2,5	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
		3,0	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
<i>D12</i>	obszar bazy A X = 25 m Y = 230 m	0,5	Ps	<1,0	24,5	24,5
		1,0	Pd	10,9	111,2	122,1
		1,5	Pd	21,1	323,1	344,2
		2,0	Ps	8,9	387,3	396,2
		2,5	Ps	6,2	1 820,8	1 827,0
		3,0	Ps	<1,0	3 132,4	3 132,4
		3,5	Ps	<1,0	2 311,2	2 311,2

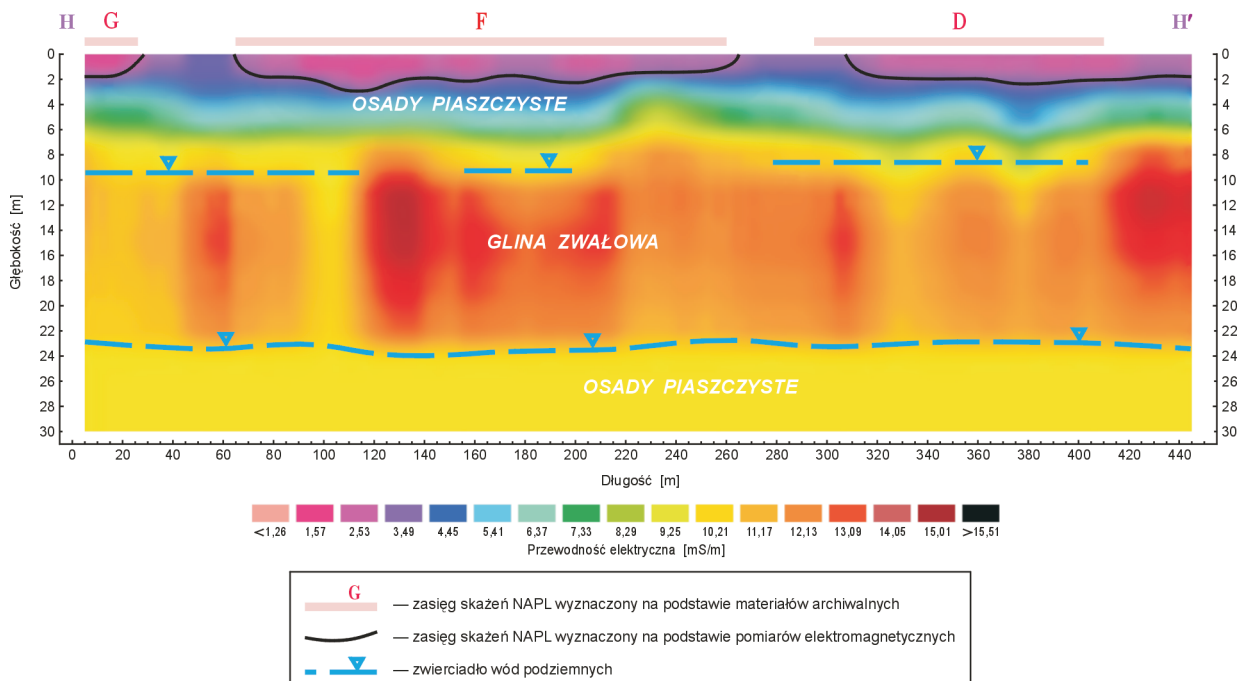
W polu niebieskim próbki pobrane z miejsc skażonych. \* B. ŻOGAŁA i in. (2009a).

Miejsca o podwyższonej pozornej przewodności elektrycznej (powyżej 3,0 mS/m) korelują z nieregularnie zalegającymi na powierzchni cienkimi (do kilkudziesięciu centymetrów) płatami piasku średnioziarnistego rdzawego. W ich składzie mineralogicznym obecne są ciemne minerały metaliczne przylegające do ziaren kwarcu — próbki *M4*, *M5* i *M6*. Koncentracja minerałów metalicznych jest bardzo wysoka (do kilkunastu procent) i są to głównie: magnetyt, hematyt, ilmenit oraz piryt. Obecna jest także substancja organiczna. Oznaczenia zawartości pierwiastków metalicznych wykazały wysoką koncentrację żelaza i cynku, a także podwyższoną koncentrację manganu, miedzi, chromu i ołowiu — próbki: *C2*, *C7*, *C8*, *C9* i *C10* (tabela 11.1).

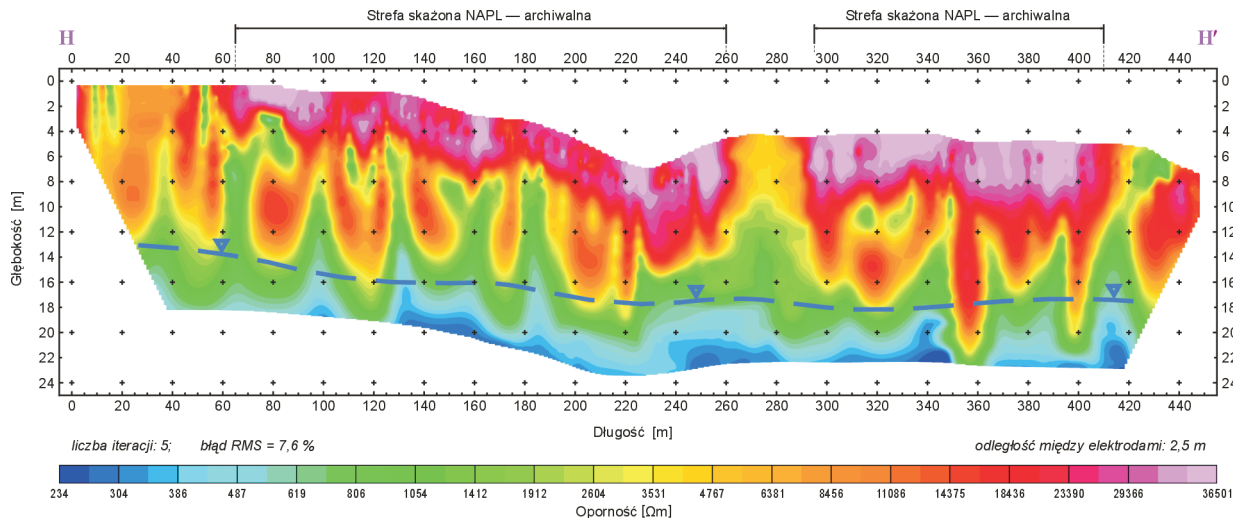
Na obszarach „czystych” badania laboratoryjne na zawartość węglowodorów nie wykazały obecności substancji ropopochodnych — próbki *D1*, *D8*, *D11*. Śladowe ilości frakcji powyżej  $C_{12}$  stwierdzono jedynie w próbkach *D5* (tabela 11.2).

Bardzo niskie pozorne przewodności elektryczne, poniżej 2,5 mS/m, korelują z miejscami występowania skażeń. Obecność skażeń potwierdzona została badaniami laboratoryjnymi na zawartość węglowodorów — próbki: *D2*, *D3*, *D4*, *D6*, *D7*, *D9*, *D10* i *D12* (tabela 11.2). W skażeniach obecne są przede wszystkim ciężkie frakcje węglowodorów, powyżej  $C_{12}$ . Ich stężenie dochodzi do kilkuset, a nawet kilku tysięcy mg/kg s.m. Koncentrują się one na głębokości od 1 m p.p.t. Lekkie frakcje węglowodorów  $C_6$ – $C_{12}$  obecne są w niewielkim stężeniu, bardzo często poniżej 1 mg/kg s.m., i rzadko przekraczają wartości kilkudziesięciu mg/kg s.m. Na obszarach tych, podobnie jak na obszarach „czystych”, występują piaski głównie średnioziarniste oraz drobnoziarniste, a na powierzchni — cienkie, nieregularne płyty piasku rdzawego.

Wyniki badań elektromagnetycznych po inwersji 1D i elektrooporowych po inwersji 2D wzdłuż profilu H—H' (rys. 8.2, 11.2, 11.3) wskazują na ściśle powiązanie stref bardzo ni-



**Rys. 11.2.** Przekrój przewodności elektrycznej po inwersji 1D wzdłuż profilu H—H' (konduktometr EM34-3XL; *HD10 + VD10 + HD20 + VD20*) (ŻOGAŁA i in., 2009a, zmienione)



**Rys. 11.3.** Przekrój elektrooporowy wzdłuż profilu H—H' (ŻOGAŁA i in., 2009a, zmienione)

skiej przewodności i wysokiej oporności ze strefami skażeń archiwalnych G, F i D.

Bardzo mała przewodność/bardzo duża oporność warstwy najpłytszej, do głębokości ok. 3—4 m, związana jest zarówno z obecnością wysuszonych piasków (rys. 8.3), jak i skażeń ropopochodnych — próbki *D4* i *D7* (tabela 11.2).

Wysokoopornościowe, kropłokształtne anomalie widoczne na rys. 11.3 wiążą się z zanieczyszczeniami, co potwierdzają wyniki wcześniejszych, archiwalnych badań laboratoryjnych, i korelują z miejscami, w których były zlokalizowane podziemne zbiorniki paliwa. Najprawdopodobniej są efektem długotrwałych wycieków z tych



Tabela 11.3. Zawartość substancji ropopochodnych w próbkach piasku pobranych z pola badawczego a

Otwór (próbki)	Współrzędne miejsca pobrania próbki	Głębokość [m p.p.t.]	Litologia	Zawartość substancji ropopochodnych [mg/kg s.m.]		
				„benzyny” C <sub>6</sub> –C <sub>12</sub>	„oleje” >C <sub>12</sub>	suma węglowodorów
A1	65,0 m profilu A—A’	0,5	Pd	<1,0	443,2	443,2
		1,0	Ps	<1,0	475,1	475,1
		1,5	Pd	<1,0	363,6	363,6
		2,0	Pd	<1,0	512,8	512,8
		2,5	Pd	<1,0	2 095,4	2 095,4
*A2	53,5 m profilu A—A’	0,5	Pd	<1,0	35,7	35,7
		1,0	Ps	2,4	218,2	220,9
		1,5	Pd	13,5	738,0	751,5
		2,0	Pd	27,8	897,1	924,9
		2,5	Pgr	10,1	2 245,7	2 255,8
A3	37,5 m profilu A—A’	0,5	Ps	<1,0	19,1	19,1
		1,0	Pd	<1,0	22,4	22,4
		1,5	Pd	<1,0	16,3	16,3
		2,0	Ps	<1,0	62,2	62,2
		2,5	Pd	<1,0	457,0	457,0
A4	41,0 m profilu A—A’	0,5	Ps	<1,0	251,2	251,2
		1,0	Pd	3,3	245,3	248,6
		1,5	Pd	5,1	317,5	322,6
		2,0	Ps	16,5	464,7	481,2
		2,5	Pd	22,8	2 114,1	2 136,9
A5	80,0 m profilu A—A’	0,5	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
		1,0	Ż	<1,0	<1,0	<1,0
		1,5	Ps+O	<1,0	<1,0	<1,0
		2,0	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
		2,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		3,0	Ps+O	<1,0	<1,0	<1,0
A6	X = 37,0 m Y = 4,0 m	0,5	Ps	7,5	533,6	541,1
		1,0	Ps	31,4	584,4	615,8
		1,5	Pd	57,2	978,1	1 035,3
		2,0	Ps	85,6	1 526,5	1 612,1
		2,5	Ps	101,1	3 982,3	4 083,4
A7	X = 79,0 m Y = 1,5 m	0,5	Ps	<1,0	1,3	1,3
		1,0	Ps	4,6	113,2	117,8
		1,5	Ps	63,8	1 097,5	1 161,3
		2,0	Pd	85,7	2 495,8	2 581,5
		2,5	Ps	76,1	2 844,0	2 920,1
		3,0	Pd	31,0	2 066,4	2 097,4
A8	X = 25,0 m Y = 28,0 m	0,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,5	Pd	71,8	214,6	286,4
		2,0	Ps	52,6	991,4	1 044,0
		2,5	Pd	64,5	1 103,7	1 168,2
		3,0	Pd	86,3	1 988,9	2 075,2
		3,5	Pd	67,1	1 022,1	1 089,2

W polu niebieskim próbki pobrane z miejsc skażonych. \* B. ŻOGAŁA i in. (2008a).

zbiorników. Gliny zwałowe zalegające poniżej zwierciadła wód gruntowych w stropowej części cechuje podwyższona oporność. Sugeruje to, że węglowodory, wskutek migracji pionowej, zanieczyściły pierwszy poziom wodonośny i dotarły do stropu glin zwałowych, a następnie zostały zaabsorbowane przez minerały ilaste. Na taką możliwość wskazują archiwalne badania laboratoryjne (SOŁTYSIK i RYBKA, 1993; rys. 8.3).

Na przekroju przewodności elektrycznej (rys. 11.2) zaznaczył się także drugi poziom wodonośny, izolowany mięszym, ponad 20-metrowym kompleksem glin zwałowych.

Na polu badawczym **a**, w strefach skażonych rozpoznanych metodą konduktometryczną, badania laboratoryjne na zawartość węglowodorów potwierdziły obecność produktów ropopochodnych — próbki z otworów: *A1*, *A2*, *A4*, *A6*, *A7* i *A8* (rys. 10.1, tabela 11.3). W próbkach tych stwierdzono przede wszystkim ciężkie frakcje węglowodorów, powyżej  $C_{12}$ , w stężeniu dochodzącym do kilku tysięcy mg/kg s.m. Dwa otwory (*A3* i *A5*) odwiercono w miejscach „czystych”. Oznaczenia na zawartość węglowodorów w jednym z nich — próbki z otworu *A5* — nie wykazały obecności produktów ropopochodnych, w drugim zaś — próbki z otworu *A3* — niewielkie ich stężenia, jednak zbyt małe, by dać efekt anomalii pozornej przewodności elektrycznej (podobnie jak w otworze *D5*).

Punktowe profilowania elektromagnetyczne oraz pomiary elektrooporowe wykonane wzdłuż

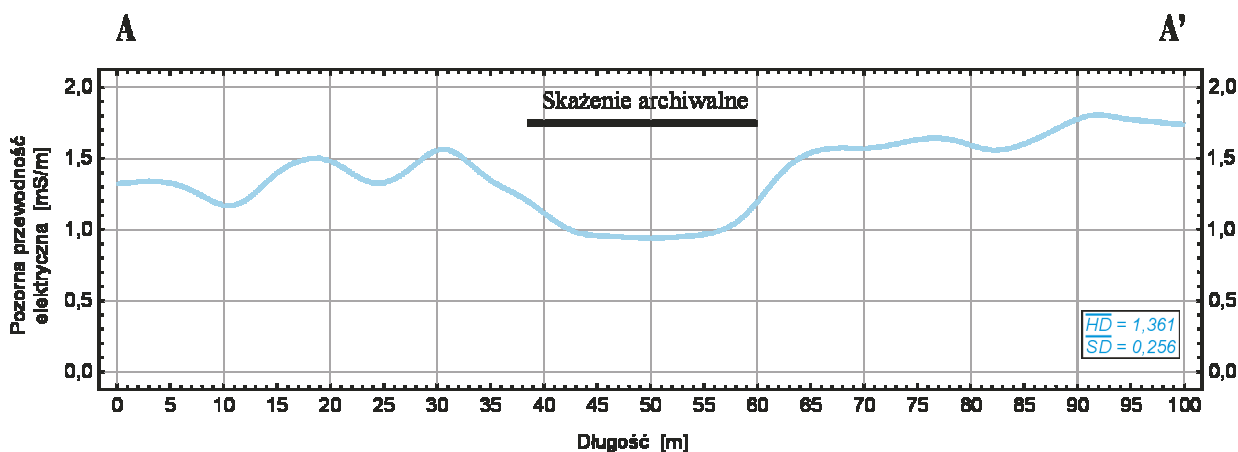
profilu *A—A'* wyraźnie potwierdzają obecność skażenia ropopochodnego, wcześniej rozpoznanego metodą profilowań ciągłych (rys. 10.1, 11.4, 11.5).

Na wykresie zmian pozornej przewodności elektrycznej (rys. 11.4) zaznaczyło się ono w granicach ok. 38—60 m profilu bardzo wyraźnym spadkiem przewodności, do poziomu rzędu 1 mS/m, a na przekroju elektrooporowym ok. 40—68 m — bardzo wysokimi opornościami, rzędu 35—40 kΩm (rys. 11.5).

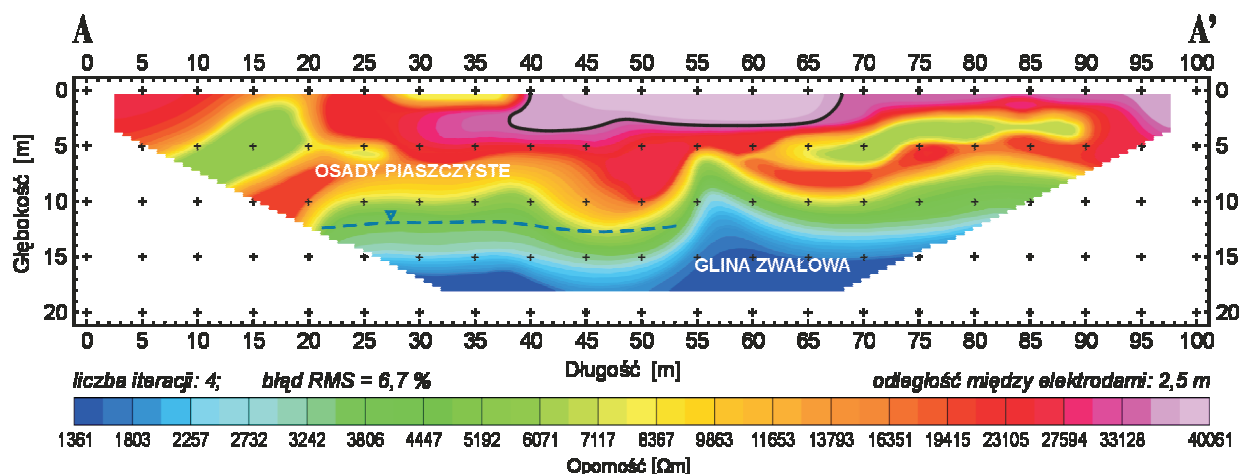
Okonturowana w płaszczyźnie przekroju anomalia wysokoopornościowa odzwierciedla zasięg skażenia wyznaczony metodą ciągłych profilowań elektromagnetycznych, a jej głębokość dochodzi do ok. 4 m p.p.t. Taka głębokość sugeruje, że dopływ produktu ropopochodnego mógł być niewielki i krótkotrwały, i prawdopodobnie pochodził ze zbiornika z pobliskiego wykopu (rys. 10.1). Resztki tego zbiornika usunięte zostały w 2005 r.

Skażenie potwierdzone zostało badaniami laboratoryjnymi na zawartość węglowodorów w próbkach *A1*, *A2* i *A4* (tabela 11.3).

Zasięg skażenia wyznaczony metodą konduktometryczną jest jednak nieco mniejszy niż faktyczny, wynikający z badań laboratoryjnych, a także z przekroju elektrooporowego. Wskazuje na to obecność ciężkich frakcji węglowodorowych w próbkach pobranych z 65. m tego profilu (otwór *A1*). Można to tłumaczyć dwoma czynnikami. Jeden to występowanie od ok.



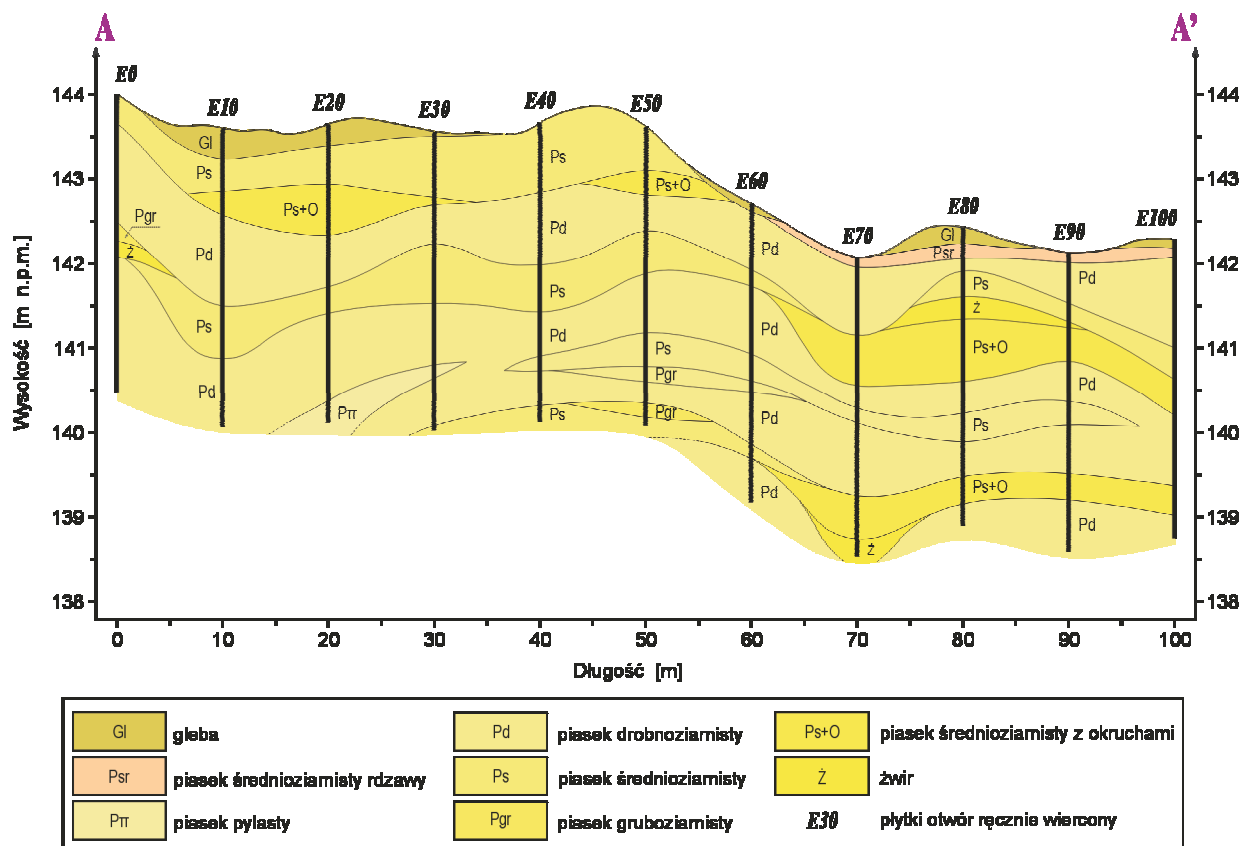
**Rys. 11.4.** Zmiany pozornej przewodności elektrycznej gruntu do głębokości ok. 7,5 m wzdłuż profilu *A—A'*. Wartości pozornej przewodności elektrycznej uśredniono w oknie 5 (konduktometr EM34-3XL; *HD10*) (ŻOGAŁA i in., 2008a, zmienione)



Rys. 11.5. Przekrój elektrooporowy wzdłuż profilu A—A'. Linia czarną zaznaczono zasięg skażenia (ŻOGAŁA i in., 2008a, zmienione)

60. m profilu A—A' cienkiej, kilkudziesięciocentymetrowej warstwy piasku rdzawego (rys. 11.6). Piasek ten zawiera minerały i pierwiastki metaliczne (tabela 11.1) oraz substancję organiczną, co podwyższa mierzoną przewod-

ność nawet o kilka mS/m, jednocześnie zaburzać i maskując wpływ skażeń ropopochodnych. Drugim czynnikiem jest zbyt duży krok pomiarowy, który w tym przypadku wynosił 5 m.



Rys. 11.6. Przekrój geologiczny wzdłuż profilu pomiarowego A—A' (ŻOGAŁA i in., 2008a)

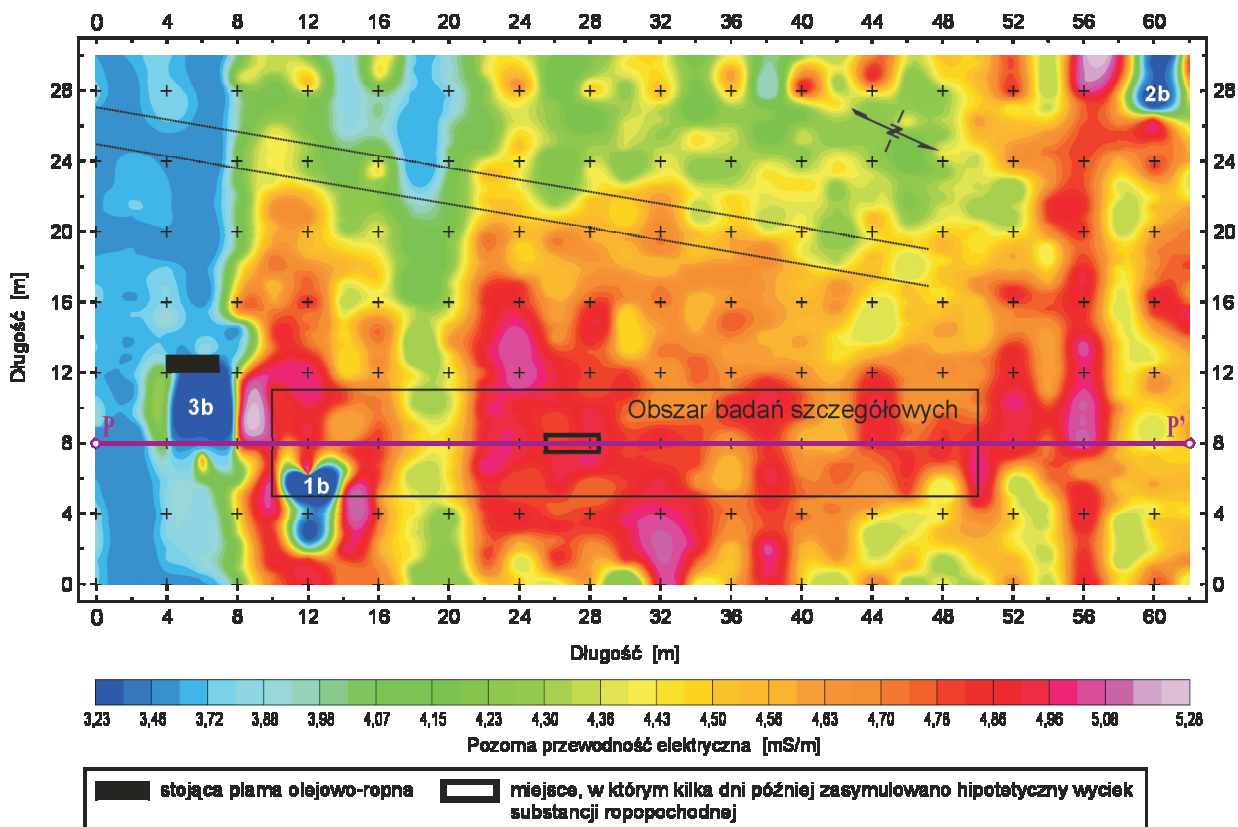
O wysokooporowym charakterze ośrodka świadczą bardzo niskie przewodności/wysokie oporności poza strefą skażenia. Przewodność kształtuje się na poziomie ok. 1,3—1,8 mS/m, ale niewielkie odchylenie standardowe rzędu 0,26 mS/m wskazuje na dużą powtarzalność wyników, a zarazem na niewielki ich rozrzut między kolejnymi punktami pomiarowymi. Oporności zaś osiągają wartość w przedziale od kilkunastu tysięcy do nawet 30 tys.  $\Omega\text{m}$ . Takie wartości przewodności/oporności potwierdzają obecność suchych i miększych osadów piaszczystych. Wzdłuż przekroju elektrooporowego kompleks piaszczysty osiąga miąższość ok. 10—15 m, poziom wodonośny występuje na glinach zwałowych i jest nieciągły, a zwierciadło wód podziemnych stabilizuje się na głębokości ok. 12 m. Znajduje to potwierdzenie w materiałach archiwalnych z obszaru grupowego składu paliw A (rys. 8.3—8.4). Badania laboratoryjne na zawartość węglowodorów nie wykazały tu

obecności skażeń ropopochodnych — próbka A5 (tabela 11.3).

Sondowania atmogeochemiczne w żadnym z punktów pomiarowych wzdłuż profilu A—A' nie wykazały obecności par węglowodorów. Świadczy to, że występujące tu skażenie jest stare, wieloletnie; występują w nim przede wszystkim ciężkie frakcje węglowodorowe, a lekkie, z uwagi na dużą lotność, w większości zdążyły odparować.

Na polu badawczym b szczegółowe ciągle profilowania elektromagnetyczne potwierdziły obecność stojącej plamy olejowo-ropnej — anomalia 3b, ale także wskazały miejsca dwóch innych skażeń — anomalia 1b i anomalia 2b (rys. 11.7). Na zdjęciu elektromagnetycznym całej bazy paliwowej A (rys. 11.1) anomalie 1b i 2b nie zaznaczyły się, z uwagi na niewielkie rozmiary i zbyt dużą odległość między kolejnymi liniami pomiarowymi.

Pobrane z tych miejsc próbki do analiz na zawartość substancji ropopochodnych (B2, B3



Rys. 11.7. Mapa zmian pozornej przewodności elektrycznej gruntu do głębokości ok. 6 m (konduktometr EM31-MK2; VD), (ŻOGAŁA i in., 2009b, zmienione)

i *B4*) wykazały obecność przede wszystkim ciężkich frakcji węglowodorów, powyżej  $C_{12}$ , a frakcje lekkie  $C_6$ – $C_{12}$  występują w ilościach śladowych (tabela 11.4).

Na pozostałym obszarze pola badawczego *b* wartości pozornej przewodności elektrycznej wahają się w granicach 3,2–5,3 mS/m i są charak-

terystyczne dla „czystych” obszarów bazy, na których nieregularnie występują cienkie płyty piasku rdzawego. Obecna jest tu także słabo wykształcona, cienka warstewka gleby o miąższości do ok. 15 cm. Pobrane stąd próbki do badań na zawartość węglowodorów — otwory *B1* i *B5*, nie wykazały obecności produktów ropopochod-

Tabela 11.4. Zawartość substancji ropopochodnych w próbkach piasku pobranych z pola badawczego *b*

Otwór (próbki)	Współrzędne miejsca pobrania próbki	Głębokość [m p.p.t.]	Litologia	Stężenie substancji ropopochodnych [mg/kg s.m.]		
				„benzyny” $C_6$ – $C_{12}$	„oleje” $>C_{12}$	suma węglowodorów
<i>*B1</i>	X = 24,0 m Y = 14,0 m	0,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,0	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
		1,5	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
		2,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		2,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		3,0	Ż	<1,0	<1,0	<1,0
		3,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		4,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
<i>*B2</i>	X = 6,5 m Y = 11,5 m anomalna 3b	0,5	Ps	83,6	4 492,7	4 576,3
		1,0	Ps	<1,0	16,5	16,5
		1,5	Ps	<1,0	6,0	6,0
		2,0	Pd	<1,0	11,9	11,9
		2,5	Ps	<1,0	5,3	5,3
		3,0	Ps	<1,0	22,2	22,2
		3,5	Ż	<1,0	82,6	82,6
		4,0	Pd	<1,0	54,4	54,4
<i>B3</i>	X = 60,5 m Y = 29,0 m anomalna 2b	0,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,5	Ps	<1,0	67,1	67,1
		2,0	Pd	4,3	128,4	132,7
		2,5	Ps	4,5	256,2	260,7
		3,0	Pgr	3,4	80,5	83,9
		3,5	Ps	2,1	49,7	51,8
		4,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
<i>B4</i>	X = 12,5 m Y = 4,0 m anomalna 1b	0,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,0	Pd	<1,0	71,2	71,2
		1,5	Pd	<1,0	194,4	194,1
		2,0	Ps	2,1	282,3	284,4
		2,5	Ż	7,6	228,1	235,7
		3,0	Pgr	7,1	112,5	119,6
		3,5	Ps	<1,0	53,0	53,0
		4,0	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
<i>*B5</i>	X = 31,5 m Y = 8,55 m	0,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,5	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
		2,0	Pgr	<1,0	<1,0	<1,0
		2,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		3,0	Ż	<1,0	<1,0	<1,0
		3,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		4,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0

W polu niebieskim próbki pobrane z miejsc skażonych. \* ŻOGAŁA i in. (2009b).

nych (tabela 11.4). Regularny, prostokątny fragment pola badawczego **b** o przewodności poniżej 4 mS/m dobrze odzwierciedla obecny tu płaski, zdegradowany piaszczysty wał.

Pomiary atmogeochemiczne wykazały obecność par węglowodorów, w bardzo małych stężeniach, tylko wokół stojącej plamy olejowo-ropnej — anomalia 3b (rys. 10.2). Pary toluenu występują tu na obu głębokościach, w odległości maksymalnie do 1,5 m od granicy plamy, a ich stężenia są rzędu 5—15 ppm. Pary *n*-oktanu występują tylko na głębokości 1 m i w odległości do 0,5 m od granicy, a ich koncentracja dochodzi do 5 ppm (tabela 11.5).

Tabela 11.5. Wyniki pomiarów atmogeochemicznych — pole badawcze **b**

Numer punktu	Głębokość [m p.p.t.]	Wykrywacz rurkowy	
		toluen 5/b [ppm]	węglowódor benzynowy 10/a [ppm]
1	1,0	—	—
	2,0	—	—
2	1,0	—	—
	2,0	—	—
3	1,0	—	—
	2,0	—	—
4	1,0	—	—
	2,0	—	—
5	1,0	—	—
	2,0	—	—
6	1,0	—	—
	2,0	—	—
7	1,0	5	5
	2,0	10	—
8	1,0	—	—
	2,0	—	—
9	1,0	5	5
	2,0	5	—
10	1,0	5	—
	2,0	—	—
11	1,0	—	—
	2,0	—	—
12	1,0	—	5
	2,0	10	—
13	1,0	—	—
	2,0	—	—
14	1,0	10	5
	2,0	15	—
15	1,0	—	—
	2,0	—	—

Bardzo niskie stężenia par węglowodorów i tylko w bliskiej odległości od stojącej plamy olejowo-ropnej świadczą zarówno o małej mobilności produktu ropopochodnego, jak i jego izolacji. Na taką możliwość wskazują także niewielkie koncentracje ciężkich frakcji węglowodorów w próbkach z otworu *B2* (tabela 11.4).

## 11.2. Identyfikacja skażenia świeżego w ośrodku wysokooporowym

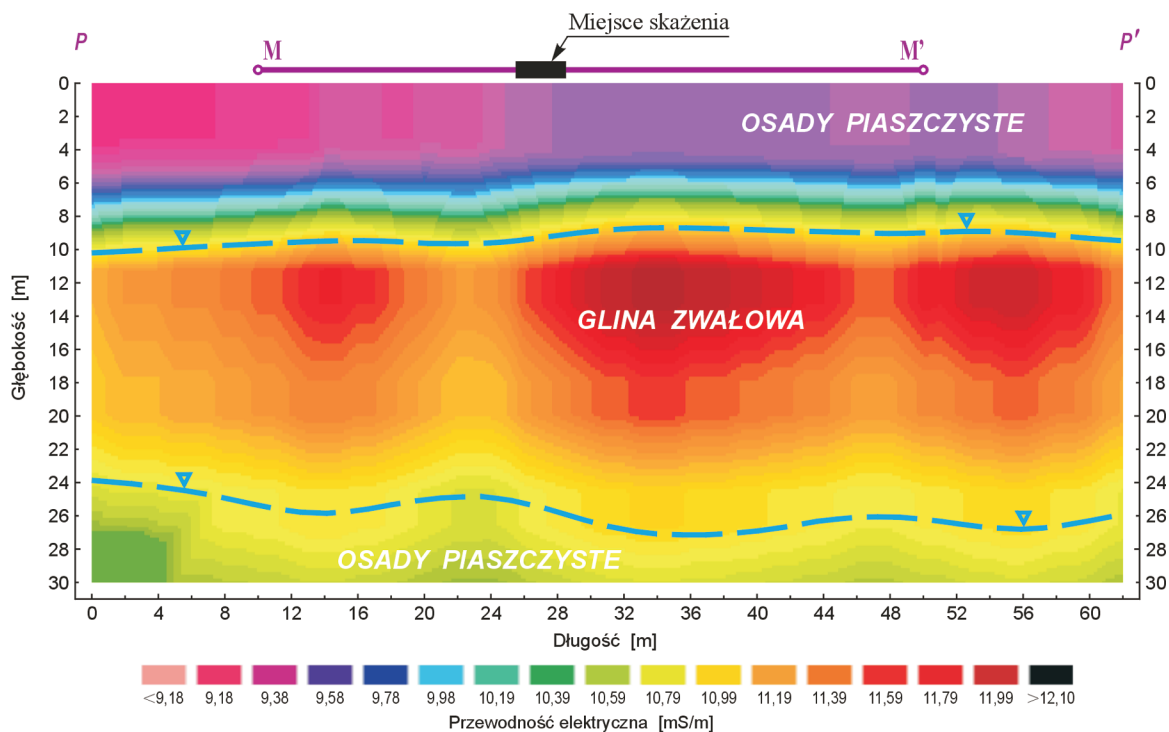
Badania prowadzono na obszarze pola badawczego **b**. Punktowe profilowania elektromagnetyczne wykonane wzdłuż profilu P—P', centralnie przechodzącego przez miejsce planowanego eksperymentu (rys. 10.2), interpretowano metodą inwersji 1D. Uzyskany przekrój przewodności elektrycznej (rys. 11.8) nie wskazuje na obecność produktów ropopochodnych. Przewodności rzędu 9—12 mS/m są charakterystyczne dla obszarów „czystych”. Pobrane z tego profilu próbki gruntu do badań laboratoryjnych na zawartość węglowodorów (otwór *B5*) nie wykazały obecności produktów ropopochodnych (tabela 11.4).

Założony model płasko-równoległy wyraźnie odzwierciedlił główne zarysy budowy geologicznej do głębokości ok. 30 m oraz głębokości zalegania dwóch pierwszych poziomów wodonośnych i dobrze koreluje z przekrojem po inwersji 1D wzdłuż profilu H—H' (rys. 11.2). Istotne dla badań zwierciadło wód gruntowych stabilizuje się na głębokości ok. 10 m, co potwierdza wyniki wcześniejszych badań archiwalnych.

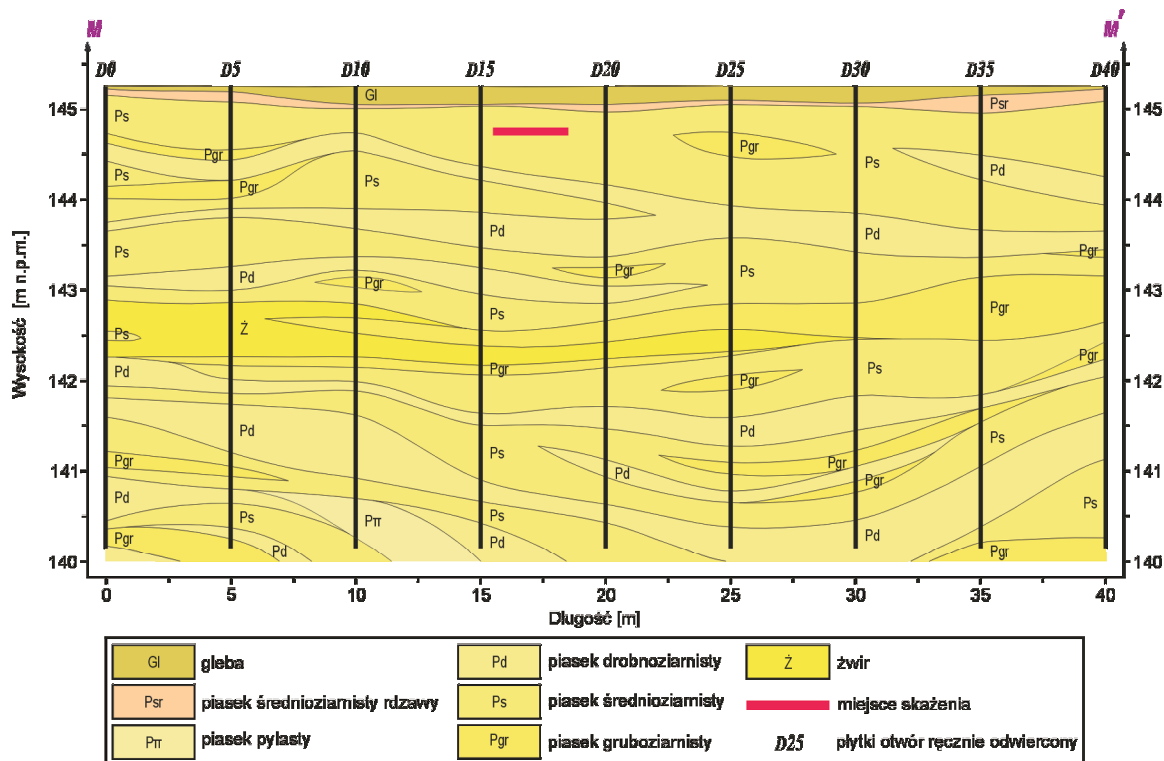
Miejsce kontrolowanego skażenia, a także późniejszą jego bioremediację monitorowano na niewielkim „czystym” obszarze badań szczegółowych o powierzchni 240 m<sup>2</sup> oraz wzdłuż przecinającego go profilu M—M' (rys. 10.2, 11.8).

Przed eksperymentem, wzdłuż profilu M—M', ręcznymi wierceniami szczegółowo rozpoznano najpłytszą budowę geologiczną do głębokości 5,2 m (rys. 11.9).





Rys. 11.8. Przekrój przewodności elektrycznej po inwersji 1D wzdłuż profilu P—P' na obszarze pola badawczego **b** przed skażeniem NAPL (konduktometr EM34-3XL; HD10 + VD10 + HD20 + VD20) (ŻOGAŁA i in., 2009b, zmienione)



Rys. 11.9. Przekrój geologiczny wzdłuż profilu pomiarowego M—M' (ŻOGAŁA i in., 2009b, zmienione)

W przekroju obecne są wyłącznie różnoziarniste, suche osady piaszczyste, z przewagą piasków średnioziarnistych. Występuje też słabo wykształcona cienka warstwa gleby, podścielona warstwą piasku rdzawego o łącznej miąższości do ok. 0,3 m, z czym wiąże się podwyższenie przewodności pozornej do poziomu ok. 4,5—4,9 mS/m, obserwowane na rys. 11.7. Pobrane z profilu M—M' próbki do badań na zawartość węglowodorów — otwór \*B5 — nie wykazały obecności produktów ropopochodnych (tabela 11.4).

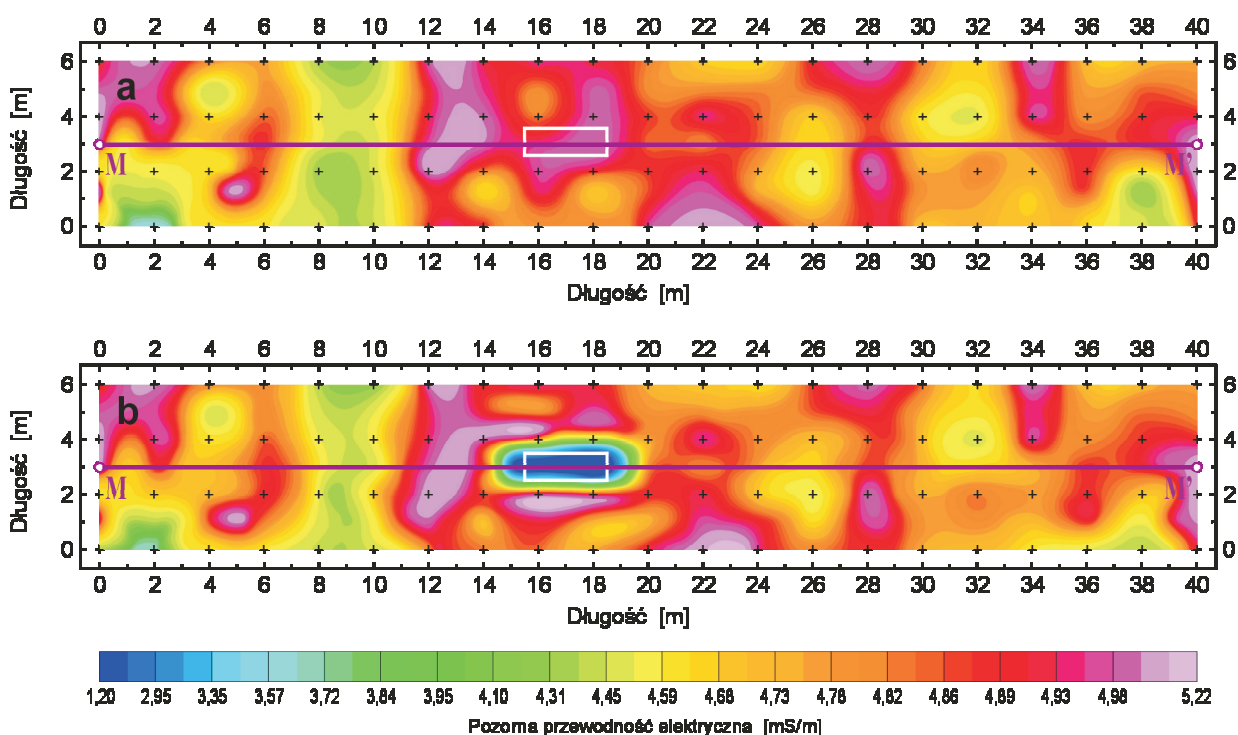
Powierzchniowe zmiany pozornej przewodności elektrycznej na obszarze badań szczegółowych związane z eksperymentem przedstawia rys. 11.10.

Anomalia bardzo niskiej przewodności, rzędu 1,2—3,2 mS/m (rys. 11.10), dokładnie okonturowuje miejsce, które dzień wcześniej zostało skażone.

Na rys. 11.11 przedstawiono zmiany pozornej przewodności elektrycznej wzdłuż profilu M—M'. Przed skażeniem (linia czerwona) prze-

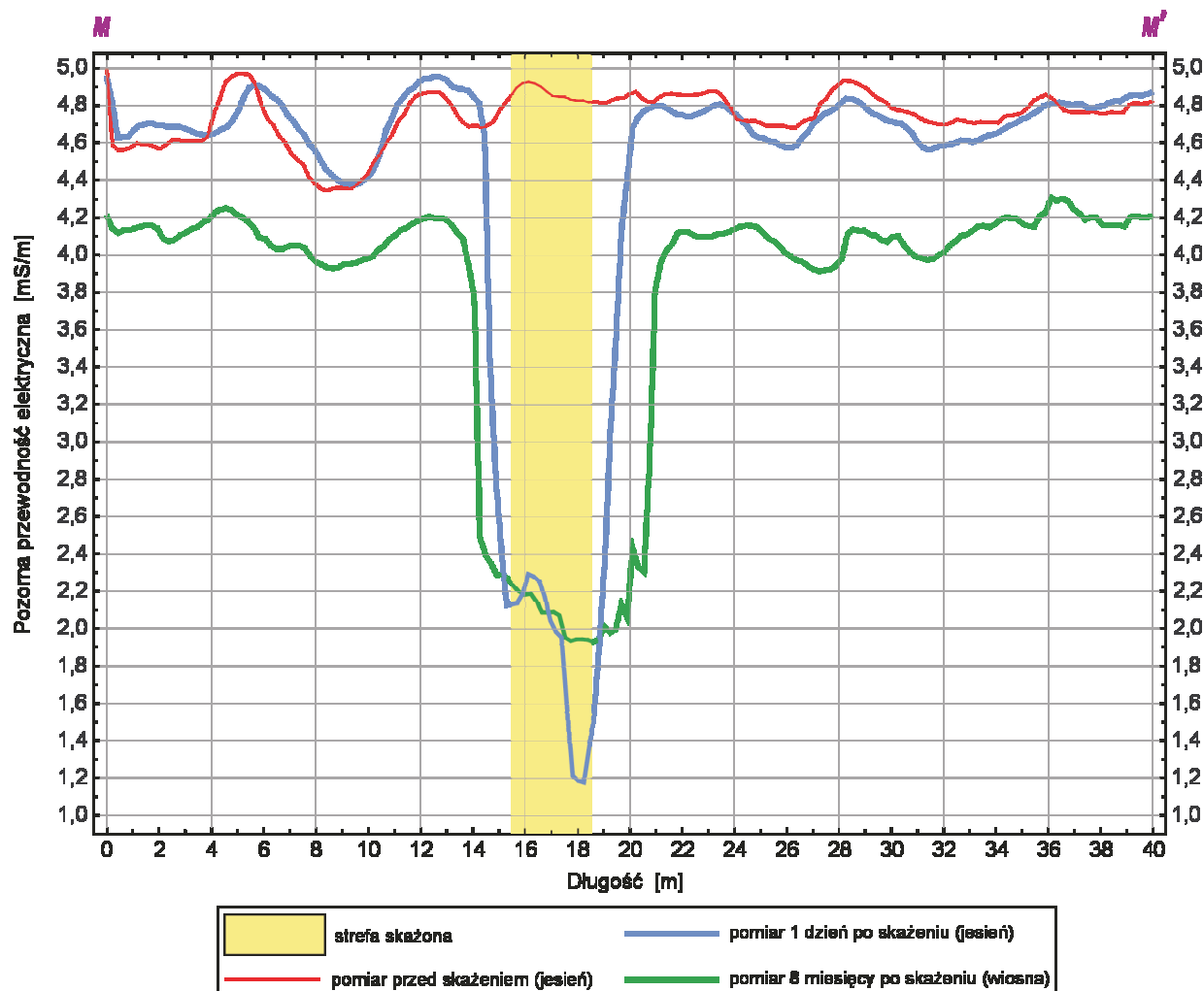
wodności pozorne kształtują się na poziomie 4,4—4,9 mS/m, charakterystycznym dla „czystego” obszaru bazy. Jeden dzień po skażeniu (linia niebieska) w miejscu eksperymentu zarejestrowano ich gwałtowny spadek do ok. 1,2 mS/m, a pomiar wykonany 8 miesięcy później (linia zielona) potwierdził te wyniki. Krzywe zmian przewodności pozornej nad miejscem eksperymentu pokazują także poziomą migrację skażenia. Jego horyzontalny zasięg początkowo rośnie, by po 8 miesiącach ustabilizować się na poziomie maksymalnym (linia zielona).

Przekrój przewodności elektrycznej po inwersji 1D wzdłuż profilu M—M' po 1 dniu od skażenia (rys. 11.12) pozwolił oszacować jego głębokość. Najniższe przewodności, poniżej 5 mS/m, dochodzą do głębokości ok. 2,5 m i korelują z głębokością najwyższych sumarycznych stężeń węglowodorów — próbki z otworów \*B6' i B7' (rys. 10.2, tabela 11.6). Spośród węglowodorów obecnych w próbkach kilkukrotnie wyższe stężenie cechuje frakcje ciężkie, powyżej C<sub>12</sub>.

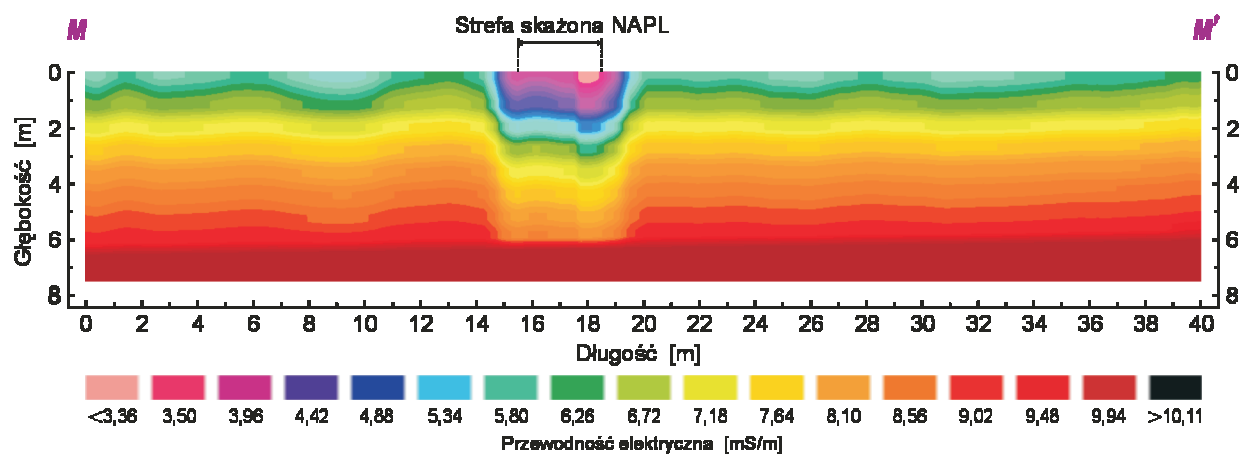


**Rys. 11.10.** Mapy zmian pozornej przewodności elektrycznej gruntu do głębokości ok. 6 m na fragmencie pola badawczego **b** — obszarze badań szczegółowych:

**a** — przed skażeniem NAPL, **b** — 1 dzień po skażeniu NAPL (konduktometr EM31-MK2; VD). Miejsce skażenia zaznaczono białym prostokątem (ŻOGAŁA i in., 2009b)



Rys. 11.11. Zmiany pozornej przewodności elektrycznej gruntu do głębokości ok. 6 m wzdłuż profilu M—M' w kolejnych sezonach pomiarowych (konduktometr EM31-MK2; VD) (ŻOGAŁA i in., 2009b, zmienione)



Rys. 11.12. Przekrój przewodności elektrycznej po inwersji 1D wzdłuż profilu M—M' 1 dzień po skażeniu NAPL (konduktometr EM31-MK2; VD) (ŻOGAŁA i in., 2009b)

Tabela 11.6. Zawartość substancji ropopochodnych w próbkach pobranych z pola badawczego b, profil M—M' z miejsc skażonych

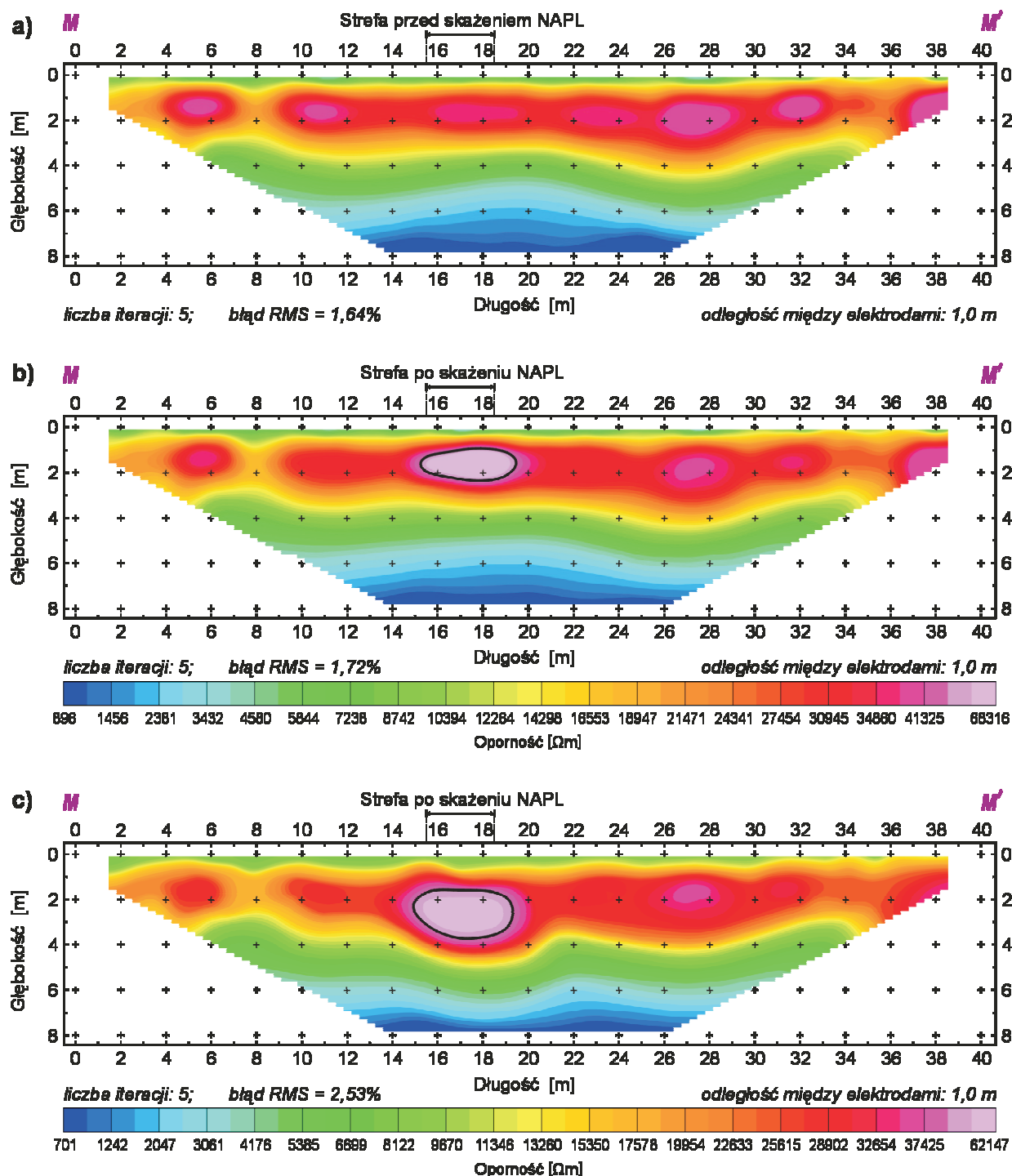
Otwór (próbki)	Współrzędne miejsca pobrania próbki	Głębokość [m p.p.t.]	Litologia	Stężenie substancji ropopochodnych [mg/kg s.m.]		
				„benzyny” C <sub>6</sub> –C <sub>12</sub>	„oleje” >C <sub>12</sub>	suma węglowodorów
<i>*B6<sup>1</sup></i>	X = 27,5 m Y = 8,5 m	0,5	Ps	1 538,7	2 764,5	4 303,2
		1,0	Ps	945,9	658,3	1 604,2
		1,5	Pd	67,6	428,1	495,7
		2,0	Ps	12,4	109,9	122,3
		2,5	Ps	<1,0	11,3	11,3
		3,0	Ż	<1,0	7,3	7,3
		3,5	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		4,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
<i>*B6<sup>2</sup></i>	X = 27,5 m Y = 8,5 m	0,5	Ps	451,4	3 191,6	3 643,0
		1,0	Ps	734,5	7 311,1	8 045,6
		1,5	Pd	438,2	3 833,7	4 271,9
		2,0	Ps	193,4	1 097,5	1 290,9
		2,5	Ps	178,5	964,6	1 143,1
		3,0	Ż	138,8	845,1	983,9
		3,5	Ps	137,0	756,3	893,3
		4,0	Ps	12,1	212,8	224,9
<i>B7<sup>1</sup></i>	X = 26,5 m Y = 8,5 m	0,5	Ps	2 323,4	6 177,2	8 500,6
		1,0	Pd	1 492,5	4 553,6	6 046,1
		1,5	Pd	853,3	3 352,5	4 205,8
		2,0	Ps	604,1	2 747,9	3 352,0
		2,5	Ps	311,7	861,8	1 173,5
		3,0	Ż	24,2	87,2	111,4
		3,5	Ps	<1,0	32,4	32,4
		4,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
<i>B7<sup>2</sup></i>	X = 26,5 m Y = 8,5 m	0,5	Ps	228,2	2 186,3	2 414,5
		1,0	Pd	314,1	8 062,1	8 376,2
		1,5	Pd	187,2	5 127,1	5 314,3
		2,0	Ps	101,4	3 211,2	3 312,6
		2,5	Ps	99,3	1 363,4	1 462,7
		3,0	Ż	73,4	1 008,5	1 081,9
		3,5	Ps	52,1	824,6	876,7
		4,0	Ps	28,5	447,3	475,8

\* B. ŻOGAŁA i in. (2009b). <sup>1</sup> Oznaczenie wykonano po 1 dniu od skażenia. <sup>2</sup> Oznaczenie wykonano po 8 miesiącach od skażenia.

W świetle wyników badań laboratoryjnych na zawartość węglowodorów, kontrolowane skażenie po pierwszym dniu osiągnęło głębokość ok. 3,0—3,5 m, a zatem większą niż wskazują na to zmiany przewodności elektrycznej po inwersji 1D (rys. 11.12). Można to tłumaczyć zbyt niską koncentracją węglowodorów poniżej głębokości 2,5 m, a zatem zbyt małym kontrastem przewodności między suchymi osadami „skażonymi” a „czystymi” oraz bardzo małą wilgotnością występujących tu osadów piaszczystych. Badania

powtórzone w tych samych punktach po 8 miesiącach od skażenia — próbki z otworów *\*B6<sup>2</sup>* i *B7<sup>2</sup>* (rys. 10.2, tabela 11.6) wskazały na ich dalszą migrację pionową, a skażenie zeszło na głębokość poniżej 4 m.

Zarejestrowane zmiany przewodności elektrycznej w pełni korelują z przekrojami elektrooporowymi, a niewielkie błędy RMS, w granicach 1,6—3,1%, świadczą o bardzo dobrym dopasowaniu modeli do danych pomiarowych (rys. 11.13). Bardzo wysokie oporności, rzędu kilku-



Rys. 11.13. Przekroje elektrooporowe wzdłuż profilu M—M' (ŻOGAŁA i in., 2009b, zmienione):

a — przed skażeniem (jesień), b — 1 dzień po skażeniu (jesień), c — 8 miesięcy po skażeniu (wiosna). Linia czarną zaznaczono zasięg skażenia

dziesięciu kiloometrów, utrzymują się do głębokości ok. 4 m i jednoznacznie wskazują na bardzo małą wilgotność występujących tu osadów piaszczystych średnio- i drobnoziarnistych. Poniżej 4 m obserwuje się sukcesywny spadek oporności do ok. 700–800  $\Omega$ m, co można wiązać ze stopniowym wzrostem wilgotności. Najniższe oporności, występujące na głębokości ok. 8 m, mogą już sugerować obecność strefy wzniosu kapilarnego. W każdym z przekrojów

Tabela 11.7. Wyniki pomiarów atmogeochemicznych — pole badawcze b, profil M—M'

Okres pomiaru	Numer punktu	Głębokość [m p.p.t.]	Wykrywacz rurkowy	
			toluen 5/b [ppm]	węglowodór benzynowy 10/a [ppm]
Przed skażeniem	16	1,0 2,0	— —	— —
	17	1,0 2,0	— —	— —
	18	1,0 2,0	— —	— —
	19	1,0 2,0	— —	— —
	20	1,0 2,0	— —	— —
	21	1,0 2,0	— —	— —
	22	1,0 2,0	— —	— —
	23	1,0 2,0	— —	— —
2 dni po skażeniu	19 <sup>1</sup>	1,0 2,0	55 20	50 10
	24 <sup>1</sup>	1,0 2,0	20 15	15 10
	25 <sup>1</sup>	1,0 2,0	20 15	15 10
	26 <sup>1</sup>	1,0 2,0	— —	— —
	27 <sup>1</sup>	1,0 2,0	— —	— —
8 miesięcy po skażeniu	19 <sup>2</sup>	1,0 2,0	20 15	10 5
	24 <sup>2</sup>	1,0 2,0	10 —	5 —
	25 <sup>2</sup>	1,0 2,0	10 —	5 —

widoczna jest cienka przypowierzchniowa warstwa o obniżonej oporności, która odzwierciedla obecną tu cienką warstewkę gleby i piasku rdzawego (rys. 11.9).

Miejsce skażenia produktem ropopochodnym zaznacza się bardzo wyraźną anomalią wysokooporową, o oporności ponad 60 k $\Omega$ m. Dolna granica skażenia po jednej dobie osiąga głębokość ok. 2,2 m, co jest zgodne z wynikami pomiarów elektromagnetycznych (rys. 11.12), i w ciągu 8 miesięcy stabilizuje się na głębokości ok. 4 m. Migracja pionowa skażenia potwierdzona jest oznaczeniem stężenia węglowodorów w próbkach z otworów: \*B6<sup>1</sup>, \*B6<sup>2</sup>, B7<sup>1</sup> i B7<sup>2</sup> (rys. 10.2, tabela 11.6). Kontrolowane skażenie nie osiągnęło spagu osadów piaszczystych, co wynika z niewielkiej jego objętości oraz dużej zdolności sorpcyjnej ośrodka gruntowego.

Sondowania atmogeochemiczne wykonane przed eksperymentem w żadnym z punktów pomiarowych wzdłuż profilu M—M' nie wykazały obecności par węglowodorów (tabela 11.7).

Dwa dni po skażeniu pomiary powtórzone tylko w strefie eksperymentu oraz w kilku punktach obok. Najwyższe stężenia zarejestrowano w centralnej części skażenia, na głębokości 1 m (pkt 19<sup>1</sup>). Zawartość *n*-oktanu i toluenu dochodzi tu do 50–55 ppm i szybko spada, osiągając na głębokości 2 m wartości odpowiednio 10 ppm i 20 ppm. W odległości 0,5 m od skażenia (pkt. 24<sup>1</sup> i 25<sup>1</sup>) stężenia były już znacznie niższe i także malały wraz z głębokością, a w odległości 1,5 m od granicy skażenia (sondowania nr 26<sup>1</sup> i 27<sup>1</sup>) badania atmogeochemiczne nie wykazały obecności par węglowodorów.

Po 8 miesiącach od skażenia pomiary powtórzone tylko w punktach, w których wcześniej stwierdzono obecność par węglowodorów (19<sup>2</sup>, 24<sup>2</sup> i 25<sup>2</sup>). Zarejestrowane na obu głębokościach koncentracje były już o wiele niższe. Najwyższe nadal utrzymywały się w miejscu skażenia, tj. w pkt. 19<sup>2</sup>, i malały wraz z głębokością. Na głębokości 1 m stężenie toluenu i *n*-oktanu dochodziło odpowiednio do 20 ppm i 10 ppm, a na głębokości 2 m — do 15 ppm i do 5 ppm. W pkt. 24<sup>2</sup> i 25<sup>2</sup> pary węglowodorów obecne były tylko na głębokości 1 m, a stężenia nie przekraczały 10 ppm i 5 ppm.



Poziome rozprzestrzenianie się par węglowodorów w piaskach suchych średnio- i drobnopiękistych może dochodzić do ok. 1 m od granicy skażenia, a ich sumaryczne stężenie z obu głębokości co 0,1 m spada o ok. 7 ppm.

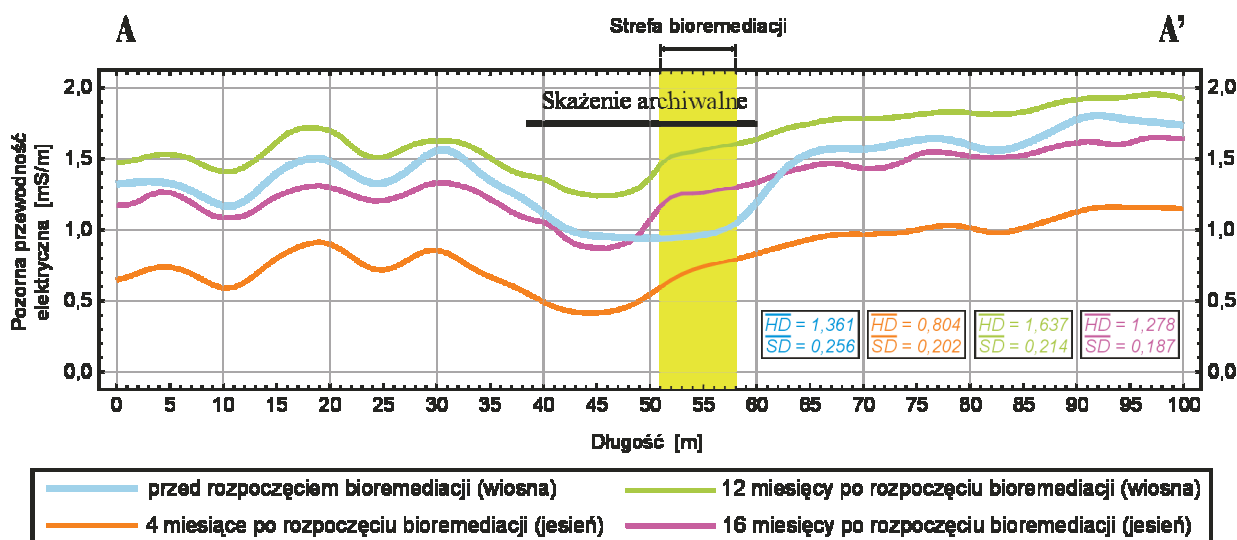
W miejscu skażenia sumaryczne stężenie par węglowodorów po 8 miesiącach spadło o ok. 60%, co daje tempo zaniku rzędu 10 ppm/mies. Analiza zmian stężeń z głębokością dowodzi, że jest to związane przede wszystkim z odparowaniem w trakcie migracji pionowej. Na ubytek lekkich frakcji węglowodorów z upływem czasu wskazują także analizy wyników badań laboratoryjnych w próbkach z otworów:  $*B6^1$ ,  $*B6^2$ ,  $B7^1$  i  $B7^2$  (tabela 11.6).

Brak par toluenu i *n*-oktanu w miejscach skażeń archiwalnych może być więc efektem odparowania lekkich frakcji węglowodorów na przestrzeni wielu lat, od momentu zakończenia eksploatacji bazy paliwowej.

### 11.3. Kontrola procesu bioremediacji skażeń

#### 11.3.1. Skażenie archiwalne

Proces bioremediacji drożdżami *Yarrowia lipolytica* kontrolowano wzdłuż profilu A—A' (rys. 10.1). Zmiany pozornej przewodności elektrycznej w kolejnych cyklach pomiarowych wyraźnie pokazały efekt działania drożdży (rys. 11.14). Porównując krzywą sprzed procesu bioremediacji (niebieska) z pozostałymi, widzimy, że w miejscu bioremediacji nastąpił wyraźny wzrost pozornej przewodności elektrycznej o ok. 0,3—0,4 mS/m, tj. o ok. 75—80%. Wiąże się to z usunięciem znacznej ilości produktu ropopochodnego. Potwierdzają to analizy na zawartość węglowodorów w próbkach z otworów odwierconych przed rozpoczęciem bioremediacji —  $*A2$ , oraz po 4 i 12 miesięcy od jej rozpoczęcia —  $*A9^1$  i  $A9^2$  (tabela 11.8).



Rys. 11.14. Zmiany pozornej przewodności elektrycznej gruntu do głębokości ok. 7,5 m wzdłuż profilu A—A' w kolejnych sezonach pomiarowych. Wartości pozornej przewodności elektrycznej uśredniono w oknie 5 (konduktometr EM34-3XL; HD10), (ZOGAŁA i in., 2008a, zmienione)

Tabela 11.8. Zawartość substancji ropopochodnych w próbkach pobranych z pola badawczego a

Otwór (próbki)	Współrzędne miejsca pobrania próbki	Głębokość [m p.p.t.]	Litologia	Stężenie substancji ropopochodnych [mg/kg s.m.]		
				„benzyny” C <sub>6</sub> –C <sub>12</sub>	„oleje” >C <sub>12</sub>	suma węglowodorów
*A2	53,5 m profilu A—A'	0,5	Pd	<1,0	35,7	35,7
		1,0	Ps	2,4	218,2	220,9
		1,5	Pd	13,5	738,0	751,5
		2,0	Pd	27,8	897,1	924,9
		2,5	Pgr	10,1	2 245,7	2 255,8
*A9 <sup>1</sup>	55,5 m profilu A—A'	0,5	Pd	<1,0	2,2	2,2
		1,0	Ps	<1,0	11,3	11,3
		1,5	Pd	<1,0	29,7	29,7
		2,0	Ps	4,3	94,6	98,9
		2,5	Pgr	5,2	633,0	638,2
A9 <sup>2</sup>	55,5 m profilu A—A'	0,5	Pd	<1,0	<1,0	<1,0
		1,0	Ps	<1,0	<1,0	<1,0
		1,5	Pd	<1,0	19,4	19,4
		2,0	Ps	3,7	73,9	77,6
		2,5	Pgr	4,6	605,0	609,6

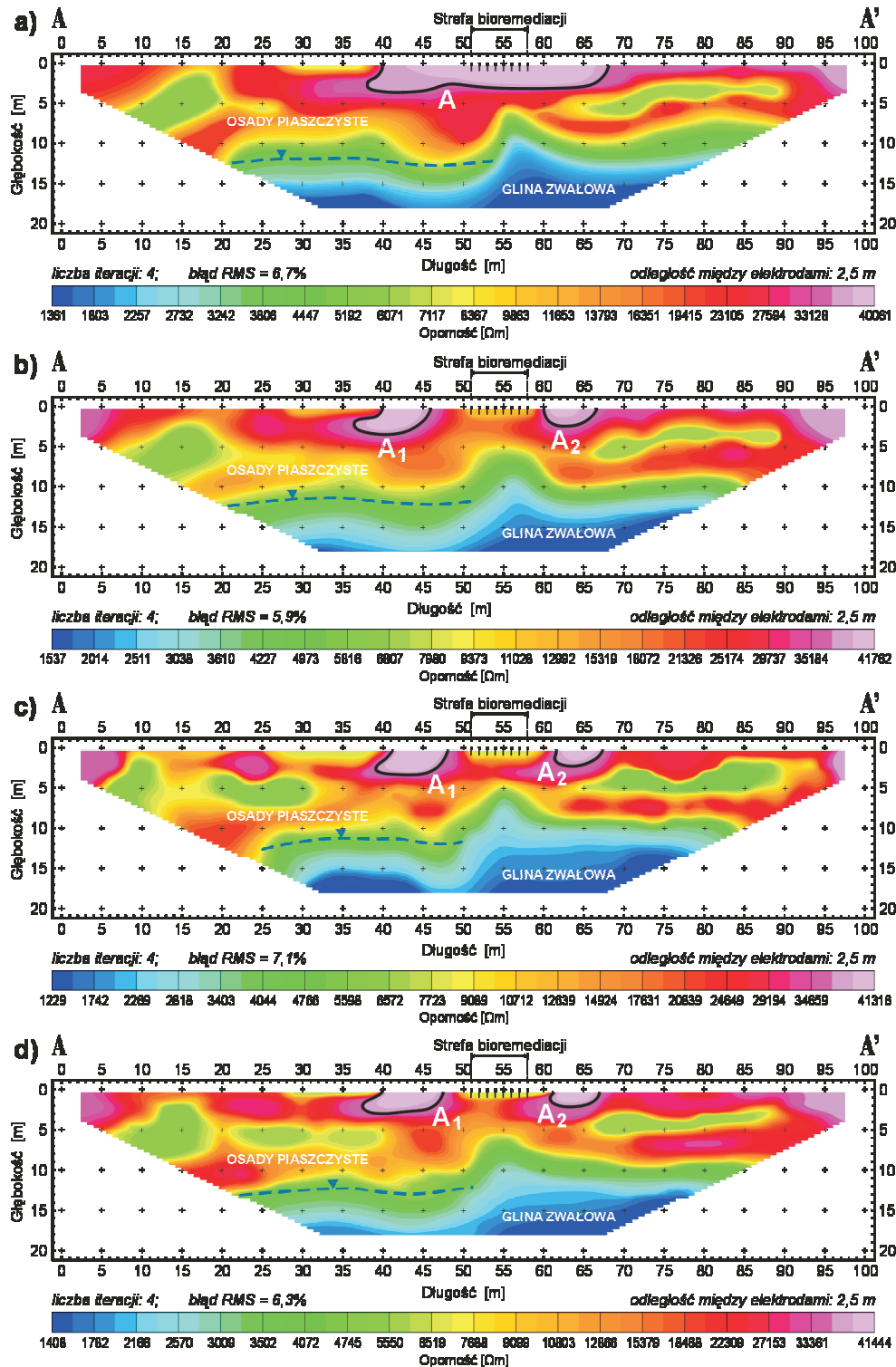
W polu niebieskim oznaczenia wykonane przed bioremediacją, w polu zielonym oznaczenia wykonane po rozpoczęciu bioremediacji. \* B. ŻOGAŁA i in. (2008a). <sup>1</sup> Oznaczenia wykonano 4 miesiące po rozpoczęciu bioremediacji (jesień). <sup>2</sup> Oznaczenia wykonano 12 miesięcy po rozpoczęciu bioremediacji (wiosna).

W przebiegu wszystkich krzywych pozornej przewodności elektrycznej wyraźnie odzwierciedlił się wpływ warunków atmosferycznych. Średnie wartości pozornej przewodności elektrycznej w cyklach wiosennych są wyższe — rzędu 0,3—0,8 mS/m — od średnich wartości uzyskanych w cyklach jesiennych. Wskazane jest więc prowadzenie pomiarów elektromagnetycznych, np. w ramach monitoringu bioremediacji skażeń ropopochodnych, w tych samych porach roku, a także w podobnych warunkach atmosferycznych.

Wszystkie przekroje elektrooporowe po inwersji 2D (rys. 11.15) cechują bardzo wysokie i zmieniające się w szerokim zakresie oporności. Stosunkowo niewielkie średnie błędy kwadratowe RMS — w granicach 5—7% — świadczą jednak o dobrym dopasowaniu modeli do danych pomiarowych. Najwyższe oporności — rzędu kilkudziesięciu kiloometrów — wskazują na obecność w gruncie skażeń ropopochodnych, co potwierdzone zostało badaniami laboratoryjnymi na zawartość węglowodorów — próbki A1, \*A2 i A4 (tabela 11.3).

Ewolucję skażenia, będącą efektem działania drożdży *Yarrowia lipolytica*, w kolejnych sezonach pomiarowych można prześledzić na zamieszczonych na rys. 11.15 przekrojach elektrooporowych. Okonturowana w płaszczyźnie przekroju elektrooporowego anomalia wysokoopornościowa, oznaczona jako **A** (rys. 11.15a), osiąga głębokość do ok. 4,0 m p.p.t. Po 4 miesiącach od rozpoczęcia bioremediacji następuje przerwanie jej ciągłości i już jako dwie anomalie (**A**<sub>1</sub> i **A**<sub>2</sub>) śledzona jest w kolejnych cyklach pomiarowych (rys. 11.15b, 11.15c i 11.15d). Przerwanie anomalii **A** wiąże się ze znacznym ubytkiem węglowodorów, co wykazały oznaczenia ich zawartości w próbkach \*A2 — przed bioremediacją, oraz \*A9<sup>1</sup> i A9<sup>2</sup> odpowiednio po 4 i po 12 miesiącach od jej rozpoczęcia (tabela 11.8).

Okonturowanie anomalii **A** w płaszczyźnie przekroju elektrooporowego pozwoliło obliczyć procentowy ubytek skażenia, będący efektem zachodzącej bioremediacji. Drożdże zostały zainiektowane w centralnej części anomalii i mogły przestrzennie metabolizować skażenie. W efekcie, w ciągu jednego sezonu letniego (po



Rys. 11.15. Przekroje elektrooporowe wzdłuż profilu A—A':

**a** — przed rozpoczęciem bioremediacji (wiosna), **b** — 4 miesiące po rozpoczęciu bioremediacji (jesień), **c** — 12 miesięcy po rozpoczęciu bioremediacji (wiosna), **d** — 16 miesięcy po rozpoczęciu bioremediacji (jesień); **A** — interpretowana anomalia (ŻOGAŁA i in., 2008a, zmienione)

4 miesiącach), całkowita powierzchnia skażenia ( $77,53 \text{ m}^2$ ) zmniejszyła się prawie o 60%. W pozostałych sezonach pomiarowych, tj. po 12 i 16 miesiącach od rozpoczęcia bioremediacji, a zatem po okresie zimowym, nie stwierdzono już większych zmian kształtu anomalii i całkowitej powierzchni skażenia (tabela 11.9). Oznacza to, że biodegradacja drożdżami *Yarrowia lipolytica* jest najbardziej efektywna w okresie letnim, wtedy też drożdże wykazują największy potencjał do biodegradacji produktów ropopochodnych (tabela 11.9).

Dokładność wyznaczenia tego współczynnika rośnie wraz ze wzrostem liczby próbek i ich zagęszczenia w profilu badawczym. Wraz ze wzrostem współczynnika  $E_{bd}$  rośnie skuteczność bioremediacji.

Do obliczeń przyjęto oznaczenia zawartości węglowodorów do głębokości 2,5 m w próbkach A1, \*A2 i A4 pobranych z miejsca „skażonego” oraz w próbce \*A9<sup>l</sup> pochodzącej z miejsca prowadzonej bioremediacji i próbce A3 pobranej z miejsca, gdzie kilka lat wcześniej po raz pierwszy testowano drożdże *Yarrowia lipolytica*

Tabela 11.9. Procentowy ubytek skażenia ropopochodnego w płaszczyźnie pionowej w wyniku bioremediacji drożdżami *Yarrowia lipolytica* — pole badawcze a, profil A—A' (na podstawie pomiarów obrazowania opornościowego)

okres pomiarów	Anomalia A						
	powierzchnia skażenia [m <sup>2</sup> ]			całkowita powierzchnia skażenia		powierzchnia, z której w procesie bioremediacji usunięto skażenia	
	A	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	[m <sup>2</sup> ]	[%]	[m <sup>2</sup> ]	[%]
Przed rozpoczęciem bioremediacji (wiosna)	77,53	—	—	77,53	100,00	—	—
4 miesiące po rozpoczęciu bioremediacji (jesień)	—	21,68	9,35	31,03	40,02	<b>46,50</b>	<b>59,98</b>
12 miesięcy po rozpoczęciu bioremediacji (wiosna)	—	21,27	9,24	30,51	39,35	<b>47,02</b>	<b>60,65</b>
16 miesięcy po rozpoczęciu bioremediacji (jesień)	—	21,18	9,15	30,33	39,12	<b>47,20</b>	<b>60,88</b>

Ilościowy ubytek skażenia, w wyniku procesu bioremediacji drożdżami, można wyrazić za pomocą współczynnika efektywności bioremediacji drożdżami  $E_{bd}$ :

$$E_{bd} = \left( 1 - \frac{\frac{\sum_{i=1}^{n_b} m_{b_i}}{n_b}}{\frac{\sum_{i=1}^{n_s} m_{s_i}}{n_s}} \right) \cdot 100\%, \quad (13.1)$$

gdzie:

$m_{b_i}$  — masa zanieczyszczeń [mg/kg s.m.] na danej głębokości w  $i$ -tej próbce, pobranej z miejsca, w którym zachodził proces bioremediacji;

$m_{s_i}$  — masa zanieczyszczeń [mg/kg s.m.] na danej głębokości w  $i$ -tej próbce, pobranej z miejsca skażenia;

$n_b$  — liczba próbek pobranych z miejsca, w którym zachodził proces bioremediacji;

$n_s$  — liczba próbek pobranych z miejsca skażenia.

w bioremediacji gruntów skażonych produktami ropopochodnymi (rys. 10.1, tabela 11.3, 11.8).

Obliczona wartość współczynnika  $E_{bd} = 82,33\%$  jest bardzo wysoka, co także wskazuje na bardzo duży potencjał drożdży szczepu *Yarrowia lipolytica* do oczyszczania obszarów skażonych substancjami węglowodorowymi. Wartość ta jest porównywalna z procentowym wzrostem pozornej przewodności elektrycznej nad miejscem bioremediacji.

### 11.3.2. Skażenie świeże

Proces bioremediacji śledzono na obszarze badań szczegółowych, wzdłuż profilu M—M' (rys. 10.2).

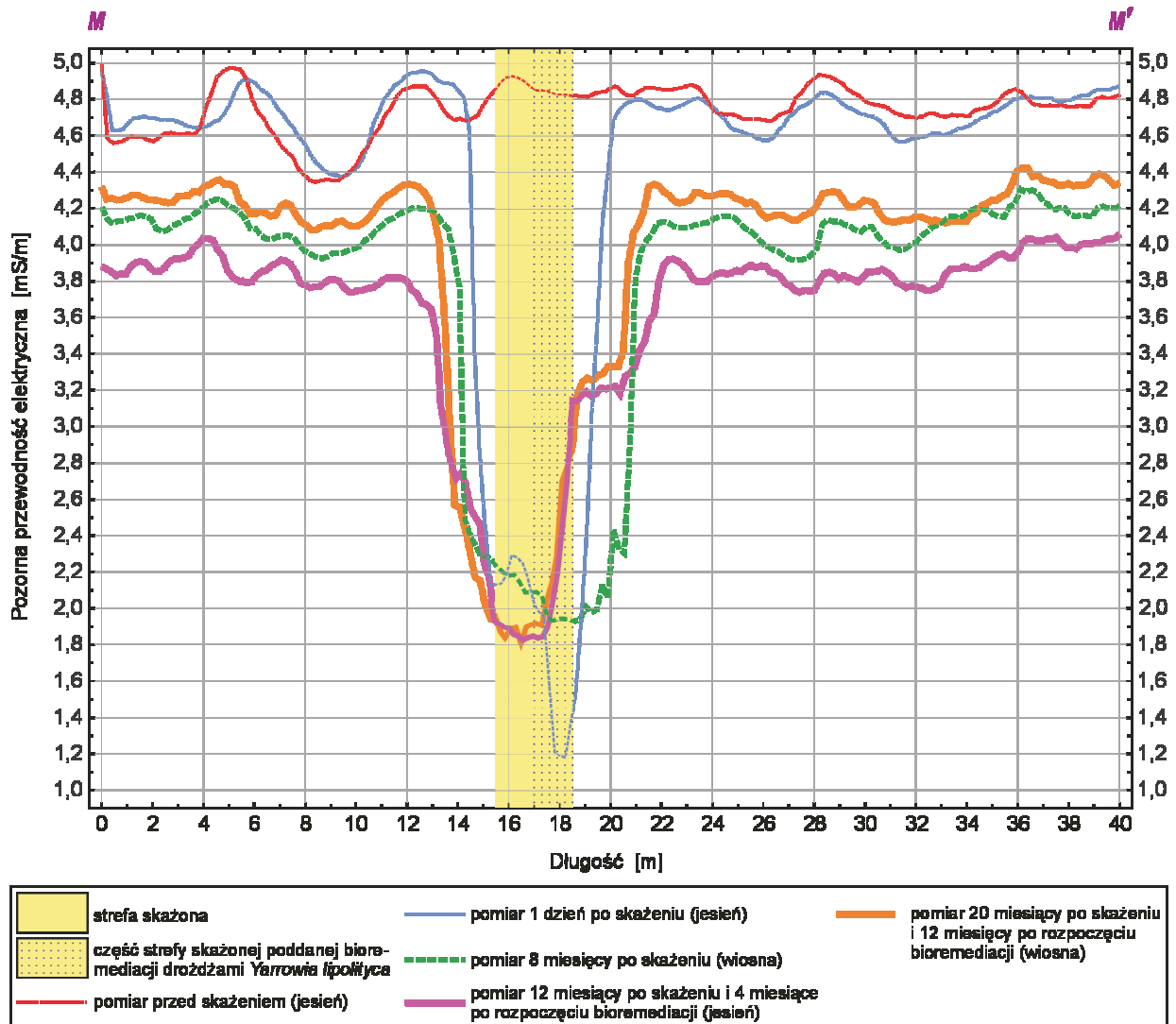
Zmiany pozornej przewodności elektrycznej nad miejscem skażonym i efekt działania drożdży *Yarrowia lipolytica* ilustruje rys. 11.16. Prze-

rywana linia zielona odzwierciedla maksymalny zasięg skażenia bezpośrednio przed bioremediacją, a linie ciągłe fioletowa i pomarańczowa — efekt działania drożdży odpowiednio po 4 i 12 miesiącach. Widać, że zarejestrowany wzrost przewodności pozornej rzędu 1,4 mS/m, tj. o ok. 67% (linia fioletowa), nastąpił tylko w pierwszych 4 miesiącach bioremediacji, czyli w sezonie letnim. Po okresie zimowym — wiosną, nie zauważa się już dalszego postępu bioremediacji (linia pomarańczowa), natomiast poziom przewodności pozornej nad strefą czystą jest wyższy o ok. 0,3 mS/m w porównaniu

z okresem jesiennym. Taka prawidłowość występuje także nad skażeniem archiwalnym (rys. 11.14).

Ze wzrostem przewodności nad strefą bioremediacji wiąże się znaczny ubytek masy substancji ropopochodnych. Wykazują to analizy na zawartość węglowodorów w próbkach pobranych bezpośrednio przed rozpoczęciem bioremediacji \*B6<sup>2</sup> oraz w próbkach pobranych po 4 i 12 miesiącach od jej rozpoczęcia — B6<sup>3</sup> i B6<sup>4</sup> (tabela 10.10).

Rysunek 11.16 pozwala prześledzić ewolucję zmian parametrów elektrycznych (przewodności



Rys. 11.16. Zmiany pozornej przewodności elektrycznej gruntu do głębokości ok. 6 m wzdłuż profilu M—M' w kolejnych sezonach pomiarowych (konduktometr EM31-MK2; VD) (ŻOGAŁA i in., 2009b, zmienione)

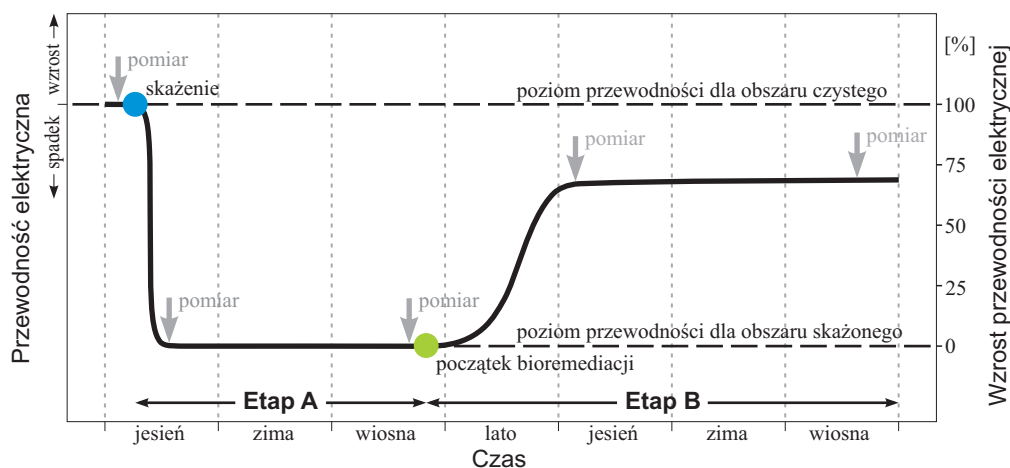
pozornej) ośrodka gruntowego, wywołanych skażeniem ropopochodnym — linie przerywane, i jego bioremediację — linie ciągłe. Wskazuje, że w warunkach ośrodka wysokooporowego występuje zależność:

skażenie → spadek przewodności

bioremediacja skażenia → wzrost przewodności

Zależność tę obrazuje rys. 11.17. Skażenie ropopochodne w takim ośrodku jest długotrwałe

— **etap A**, a dobra wentylacja w suchych osadach piaszczystych i brak wkładek ilastych powodują jedynie szybkie odparowanie lekkich frakcji węglowodorów. Potwierdzają to badania atmogeochemiczne (tabela 11.5, 11.7), analizy na zawartość węglowodorów, a pośrednio obecność skażeń archiwalnych. Wzrost przewodności, z którym wiąże się spadek masy zanieczyszczenia, następuje dopiero w wyniku bioremediacji wspomaganej — **etap B**.



**Rys. 11.17.** Czasowe zmiany pozornej przewodności elektrycznej gruntu nad miejscem skażonym substancją ropopochodną w ośrodku wysokooporowym poddanym bioremediacji drożdżami *Yarrowia lipolytica*

**Tabela 11.10. Zawartość substancji ropopochodnych w próbkach pobranych z pola badawczego b**

Otwór (próbki)	Współrzędne miejsca pobrania próbki	Głębokość [m p.p.t.]	Litologia	Stężenie substancji ropopochodnych [mg/kg s.m.]		
				„benzyny” $C_6-C_{12}$	„oleje” $>C_{12}$	suma węglowodorów
<i>*B6<sup>2</sup></i>	X = 27,5 m Y = 8,5 m	0,5	Ps	451,4	3 191,6	3 643,0
		1,0	Ps	734,5	7 311,1	8 045,6
		1,5	Pd	438,2	3 833,7	4 271,9
		2,0	Ps	193,4	1 097,5	1 290,9
		2,5	Ps	178,5	964,6	1 143,1
		3,0	Ż	138,8	845,1	983,9
		3,5	Ps	137,0	756,3	893,3
		4,0	Ps	12,1	212,8	224,9
<i>B6<sup>3</sup></i>	X = 27,5 m Y = 8,5 m	0,5	Ps	17,2	20,3	37,5
		1,0	Ps	13,5	23,4	36,9
		1,5	Pd	19,7	26,8	46,5
		2,0	Ps	13,9	35,8	49,7
		2,5	Ps	16,6	25,6	42,2
		3,0	Ż	128,5	442,3	570,8
		3,5	Ps	115,7	978,7	1 094,4
		4,0	Ps	21,1	519,9	541,0
		4,5	Ps	5,0	131,1	136,1
		5,0	Ps	<1,0	52,3	52,3



<i>B6</i> <sup>4</sup>	X = 27,5 m	0,5	Ps	9,5	18,5	28,0
	Y = 8,5 m	1,0	Ps	11,8	18,7	30,5
		1,5	Pd	12,2	24,8	37,0
		2,0	Ps	10,4	29,2	39,6
		2,5	Ps	12,1	26,3	38,4
		3,0	Ż	23,3	426,5	449,8
		3,5	Ps	21,7	911,2	932,9
		4,0	Ps	4,0	558,4	562,4
		4,5	Ps	2,1	162,5	164,6
		5,0	Ps	<1,0	78,8	78,8

W polu niebieskim oznaczenia wykonane przed bioremediacją, w polu zielonym — oznaczenia wykonane po rozpoczęciu bioremediacji. \* B. ŻOGAŁA i in. (2009b). <sup>2</sup> Oznaczenie wykonano przed rozpoczęciem bioremediacji (wiosna). <sup>3</sup> Oznaczenie wykonano 4 miesiące po rozpoczęciu bioremediacji (jesień). <sup>4</sup> Oznaczenie wykonano 12 miesięcy po rozpoczęciu bioremediacji (wiosna).

Brak inwersji przewodności nad miejscem bioremediacji — etap C i D, co zakłada model koncepcyjny, może być w tym przypadku związany ze zbyt małą ilością zainiektowanych drożdży *Yarrowia lipolytica*, których aktywność biologiczna przejawia się tylko w sezonie letnim. Prawdopodobnie etapy te można by prześledzić, powtarzając bioremediację w kolejnym sezonie wiosenno-letnim.

O postępującej bioremediacji świadczą także zmiany kształtu anomalii oporności **B**, obserwowane w płaszczyźnie przekroju elektrooporowego, w kolejnych seriach pomiarowych (rys. 11.18). Wyraźne ugięcie anomalii występuje w miejscu bioremediacji i związane jest ze znacznym ubytkiem masy skażenia próbki: \**B6*<sup>2</sup>, *B6*<sup>3</sup> i *B6*<sup>4</sup> (tabela 10.10).

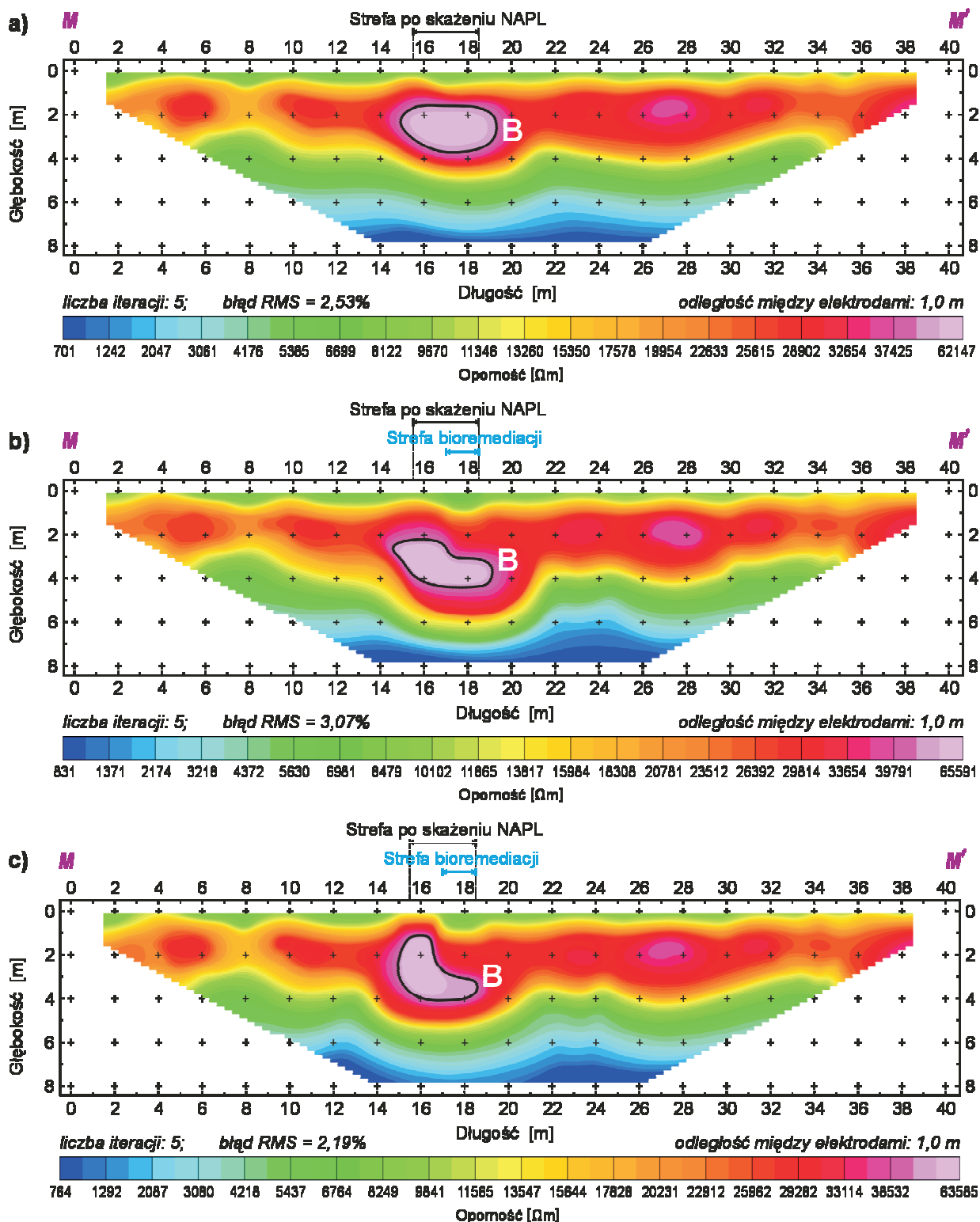
Okonturowanie anomalii **B** pozwoliło obliczyć w płaszczyźnie przekroju elektrooporowego procentowy ubytek skażenia, będący efektem zachodzącej bioremediacji (tabela 11.11).

W ciągu 4 miesięcy letnich całkowita powierzchnia skażenia w płaszczyźnie przekroju elektrooporowego zmniejszyła się o ok. 24% i w porównaniu z bioremediacją skażenia starego na polu badawczym **a** jest prawie 2,5-krotnie niższa. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że w skażeniu świeżym jest znacznie wyższe stężenie substancji ropopochodnych w jednostce objętości gruntu, oraz że strefa bioremediacji skażenia świeżego z jednej strony była ograniczona obszarem „czystym”. Inaczej była też przygotowana biomasa z drożdżami i sposób jej wprowadzenia do gruntu. W ostatniej serii pomiarowej

(wiosennej) nie stwierdzono już znaczącego przyrostu powierzchni oczyszczonej. Potwierdza się więc, że biodegradacja drożdżami *Yarrowia lipolytica* jest efektywna jedynie w sezonie letnim. Monitorowanie metodami geoelektrycznymi procesu biodegradacji można zatem ograniczyć tylko do jednego sezonu letniego.

Do obliczenia współczynnika efektywności bioremediacji drożdżami  $E_{bd}$  przyjęto oznaczenia zawartości węglowodorów do głębokości 4,0 m w próbkach: \**B6*<sup>1</sup>, \**B6*<sup>2</sup>, *B7*<sup>1</sup> i *B7*<sup>2</sup> pobranych z miejsca skażonego, oraz w próbkach *B6*<sup>3</sup> i *B6*<sup>4</sup> pobranych z miejsca prowadzonej bioremediacji (rys. 10.2, tabela 11.6, 11.10). W miejscu przeprowadzonego eksperymentu współczynnik ten osiągnął wartość 87,7%. Jest on wyższy niż na polu badawczym **a** i najprawdopodobniej wiąże się to z częściowym odparowaniem lżejszych frakcji węglowodorów.

Zmiany oporności rejestrowane w warunkach *in situ* potwierdzają się w badaniach laboratoryjnych (tabela 11.12, rys. 11.19).

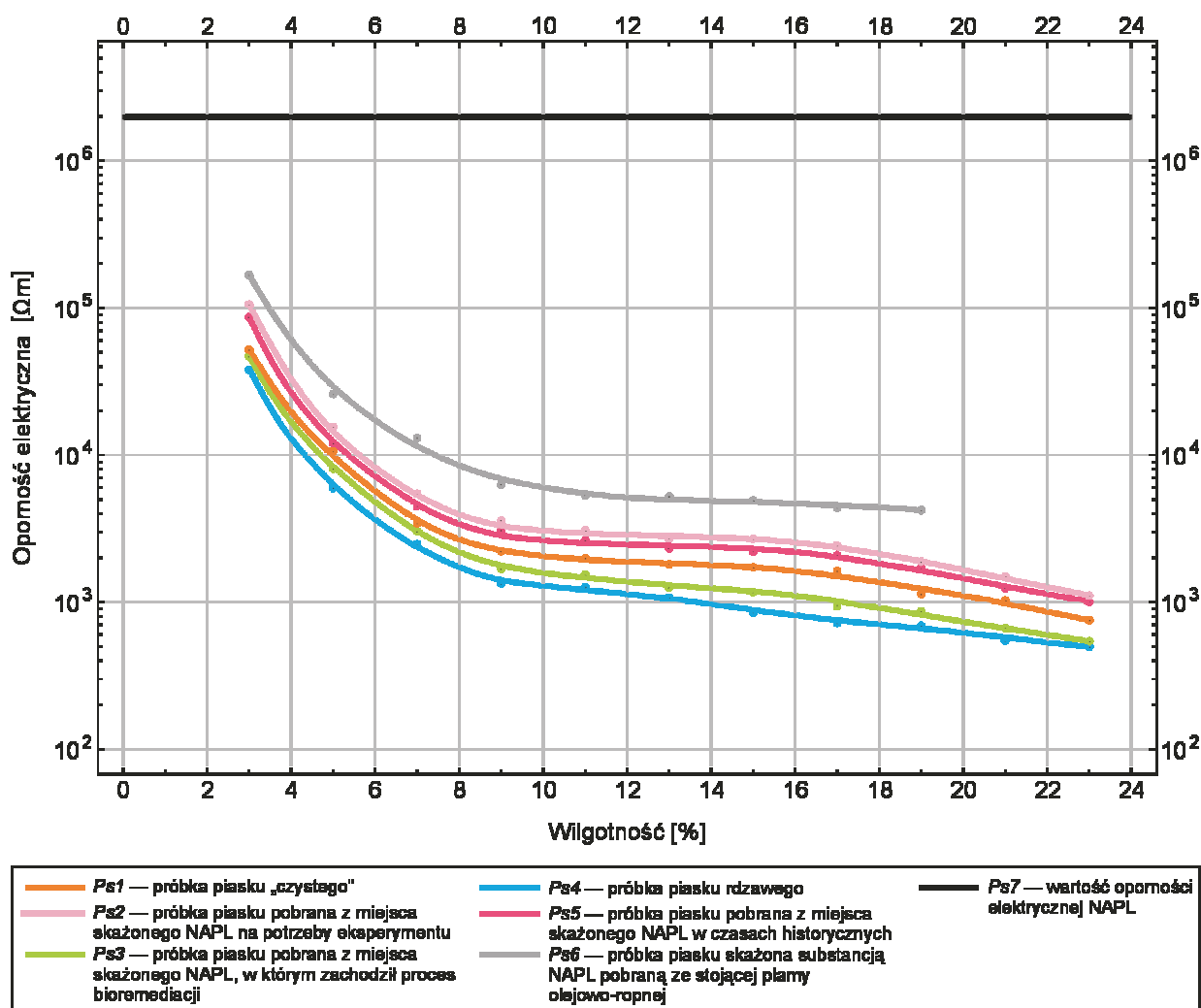


Rys. 11.18. Przekroje elektrooporowe wzdłuż profilu M—M':

**a** — przed rozpoczęciem bioremediacji (wiosna), **b** — 4 miesiące po rozpoczęciu bioremediacji (jesień), **c** — 12 miesięcy po rozpoczęciu bioremediacji (wiosna); **B** — interpretowana anomalia (ŻOGAŁA i in., 2009b, zmienione)

Tabela 11.11. Procentowy ubytek skażenia ropopochodnego w płaszczyźnie pionowej w wyniku bioremediacji drożdżami *Yarrowia lipolytica* — pole badawcze b, obszar badań szczegółowych, profil M—M' (na podstawie pomiarów obrazowania opornościowego)

Anomalia B				
okres pomiarów	powierzchnia skażenia		powierzchnia, z której w procesie bioremediacji usunięto skażenie	
	[m <sup>2</sup> ]	[%]	[m <sup>2</sup> ]	[%]
Przed rozpoczęciem bioremediacji (wiosna)	7,64	100,00	—	—
4 miesiące po rozpoczęciu bioremediacji (jesień)	5,82	76,18	1,82	23,82
12 miesięcy po rozpoczęciu bioremediacji (wiosna)	5,78	76,65	1,86	24,35



Rys. 11.19. Zmiany oporności elektrycznej w próbkach piasku w funkcji wilgotności

Linia czarną zaznaczono oporność produktu ropopochodnego

Tabela 11.12. Zawartość substancji ropopochodnych w próbkach piasku, w których wyznaczono elektryczną oporność właściwą

Próbka	Głębokość [m p.p.t.]	Substancje ropopochodne [mg/kg s.m.]		
		„benzyny” C <sub>6</sub> –C <sub>12</sub>	„oleje” >C <sub>12</sub>	suma węglowodorów
<i>Ps1</i>	0,8—1,0	<1,0	<1,0	<1,0
<i>Ps2</i>	0,8—1,0	759,6	3 298,2	4 057,8
<i>Ps3</i>	0,8—1,0	15,7	105,9	121,6
<i>Ps4</i>	0,1—0,2	<1,0	<1,0	<1,0
<i>Ps5</i>	1,6—1,8	26,3	983,4	1 009,7
<i>Ps6</i>	1,0—1,2	15,0	24 462,0	24 477,0

*Yarrowia lipolytica*. Procesowi temu towarzyszy wzrost populacji mikroorganizmów w wodzie związanej (rys. 7.4), a także obecność w gruncie kwasów organicznych, w tym kwasu cytrynowego, który jest bardzo dobrym przewodnikiem elektrycznym. Na przykład jego 1% stężenie w wodzie źródłanej powoduje wzrost przewodności elektrycznej do 200 mS/m (rys. 11.20).



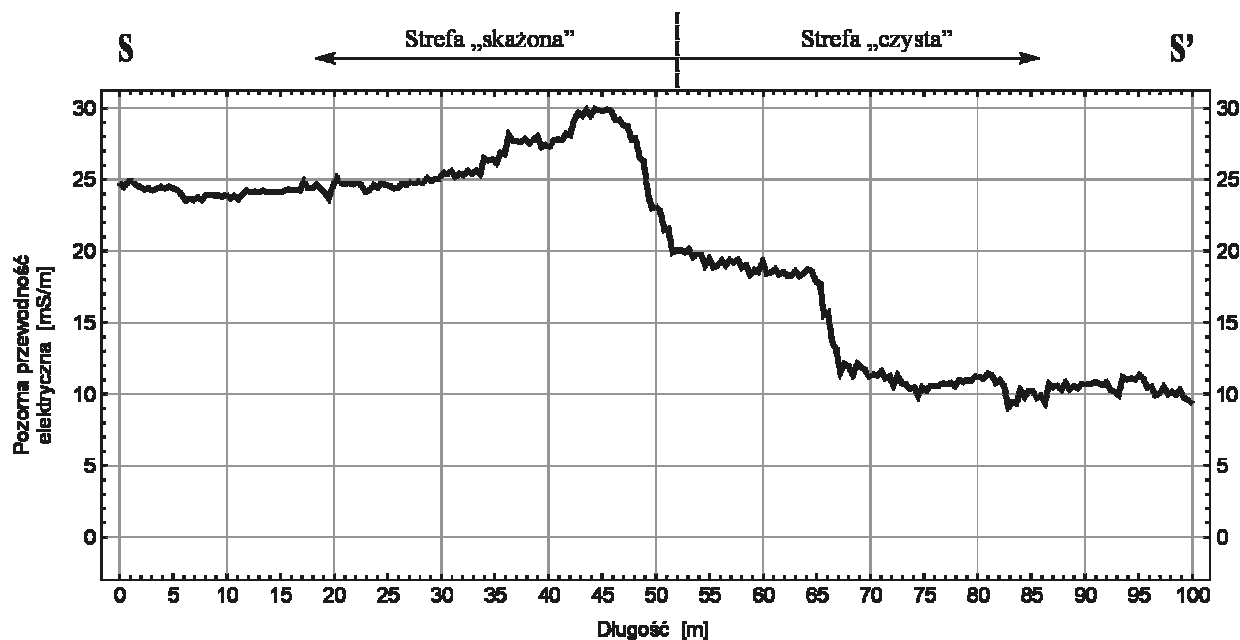
Rys. 11.20. Zmiany elektrycznej przewodności właściwej w wodzie destylowanej i źródłanej w funkcji stężenia kwasu cytrynowego

Najwyższe wartości oporności właściwej są bezpośrednio związane ze skażeniami substancją ropopochodną (próbki: *Ps2*, *Ps5* i *Ps6*). Dla danej wilgotności im wyższe stężenie substancji ropopochodnych w próbce, tym oporność tej próbki jest wyższa. Średnie wartości oporności uzyskano w próbce piasku czystego *Ps1*. Najniższą opornością charakteryzuje się próbka piasku rdzawego *Ps4*, co wynika z podwyższonej koncentracji minerałów i pierwiastków metalicznych (tabela 11.1). Obniżone wartości oporności, w porównaniu z próbką piasku czystego, występują także w próbce *Ps3* pobranej z miejsca, w którym prowadzono bioremediację drożdżami

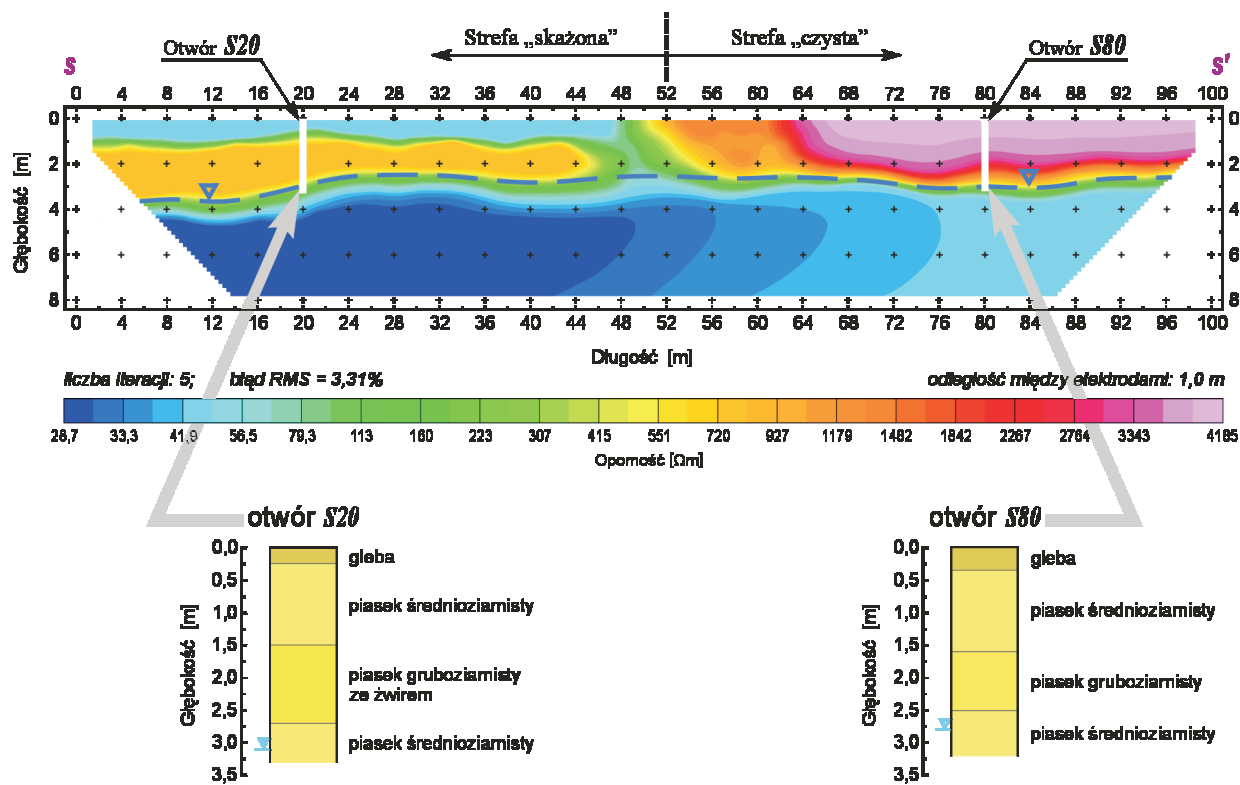
#### 11.4. Identyfikacja skażeń archiwalnych w ośrodku niskooporowym

Do badań autor monografii wybrał obszar byłego magazynu paliw JAR w Szprotawie, z uwagi na odmienne warunki środowiskowe. Badania prowadzone były wyłącznie wzdłuż jednego profilu oznaczonego jako S—S' i przechodzącego ze strefy „skażonej” do „czystej” (rys. 8.5—8.6).

Zarejestrowana pozorna przewodność elektryczna (rys. 11.21) do ok. 45. m tego profilu utrzymuje się na bardzo wysokim poziomie, rzę-



Rys. 11.21. Zmiany pozornej przewodności elektrycznej gruntu do głębokości ok. 6 m wzdłuż profilu S—S' (konduktometr EM31-MK2; VD)



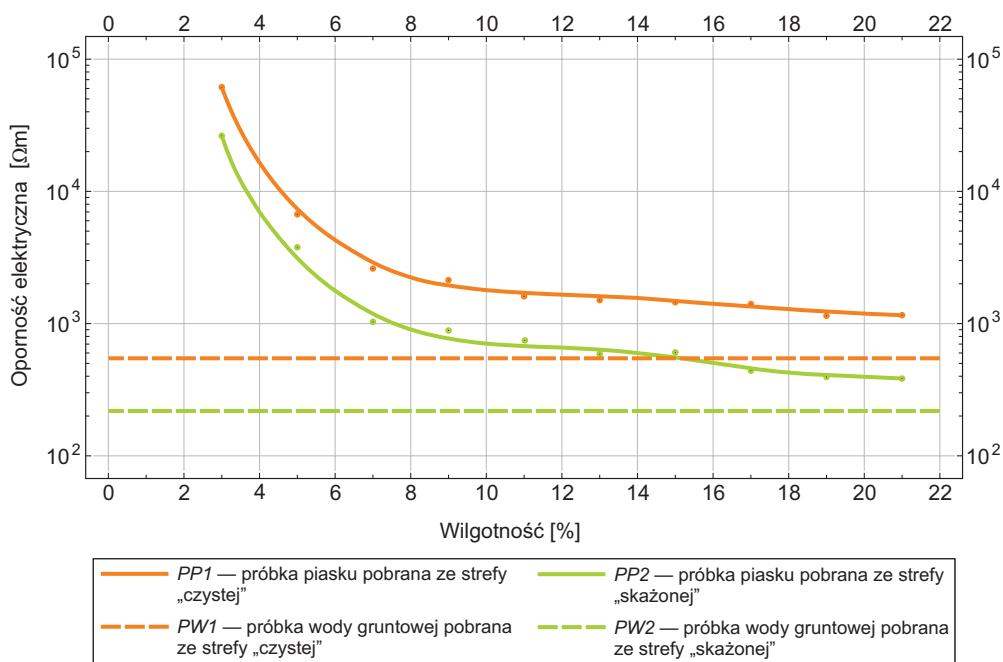
Rys. 11.22. Przekrój elektrooporowy wzdłuż profilu S—S'

du 25—30 mS/m, i wiąże się z zasięgiem skażeń archiwalnych. Spadek przewodności obserwowany jest na granicy strefa „skażona” — strefa „czysta” i w tej drugiej stabilizuje się na poziomie ok. 10 mS/m. Wyraźnie zaznacza się strefa przejściowa o szerokości ok. 15 m i przewodności ok. 18 mS/m.

Wyniki pomiarów konduktometrycznych bardzo dobrze korelują z wynikami pomiarów elektrooporowych i potwierdzają ściśle powiązanie

lizuje się na głębokości 2,80—3,10 m. Wyraźne zróżnicowanie oporności występuje także w warstwie zawodnionej. Nad strefą „skażoną” jest ona rzędu 30  $\Omega$ m i nad strefą „czystą” sukcesywnie rośnie do ok. 45  $\Omega$ m.

Na powiązanie wysokich przewodności i niskich oporności ze strefą skażeń ropopochodnych wskazują także wyniki badań laboratoryjnych. Jak pokazano na rys. 11.23, oporność elektryczna w funkcji wilgotności próbki piasku



**Rys. 11.23.** Zmiany oporności elektrycznej w próbkach piasku w funkcji wilgotności oraz w próbkach wody gruntowej

strefy wysokiej przewodności i niskiej oporności ze strefą „skażeń” historycznych (rys. 11.22). Budowa geologiczna nie wykazuje zmian horyzontalnych. Wzdłuż profilu S—S', na odcinku 100 m, zachowana jest ciągłość warstw piaszczystych, a zwierciadło wód gruntowych stabi-

średnioziarnistego pobranej ze strefy „skażonej” — PP2, jest znacząco mniejsza od oporności elektrycznej w funkcji wilgotności próbki pobranej z obszaru „czystego” — PP1. Natomiast oporność właściwa wody gruntowej ze strefy „skażonej” — PW2, jest 2-krotnie mniejsza niż wody ze strefy „czystej” — PW1.



# 12

## Dyskusja modeli ewolucji skażeń w gruncie

Metody geoelektryczne — konduktometryczna i obrazowanie oporności, pozwalają na jakościowe rozpoznanie miejsc skażeń ropopochodnych i umożliwiają ocenę ich przestrzennego rozkładu. Miejsca skażone mogą jednak generować anomalie zarówno wysokoopornościowe (niskiej przewodności elektrycznej), jak i niskoopornościowe (wysokiej przewodności elektrycznej).

Badania przeprowadzone na dwóch różnych geologicznie obszarach wykazały występowanie dwóch przeciwstawnych sobie modeli zachowania się węglowodorów w ośrodku gruntowo-wodnym. Wyniki uzyskane na obszarze bazy paliwowej JAR w Bornem Sulinowie są zgodne z modelem wysokooporowym, a otrzymane na obszarze bazy paliwowej JAR w Szprotawie — z modelem niskooporowym. Potwierdziły zatem rezultaty, jakie otrzymali W.A. SAUCK (2000) i E.A. ATEKWAN i in. (2000), wskazujące na możliwość występowania w ośrodku geologicznym dwóch różnych modeli zachowania się węglowodorów.

Mierzone parametry w warunkach *in situ* w obu przypadkach wykazują wysoką korelację z wynikami badań laboratoryjnych. Piasek średnioziarnisty „czysty” pobrany z obu obszarów badawczych charakteryzuje się tego samego rzędu opornością elektryczną w funkcji wilgotności, ale w próbkach pobranych z miejsc „skażonych”, zgodnie z uzyskanym modelem elektrooporowym, oporność ta jest wyższa lub niższa nawet o kilkadziesiąt procent.

Dwa możliwe modele zachowania się węglowodorów w ośrodku gruntowo-wodnym wyraż-

nie wiążą się z typem ośrodka geologicznego (rys. 12.1). Można się spodziewać, że ośrodek geologiczny wysokooporowy w bardzo długim okresie kilkudziesięciu lat, a nawet dłużej, będzie generował nad miejscem „skażonym” anomalie wysokoopornościowe, a ośrodek niskooporowy — już po kilku miesiącach anomalie niskoopornościowe.

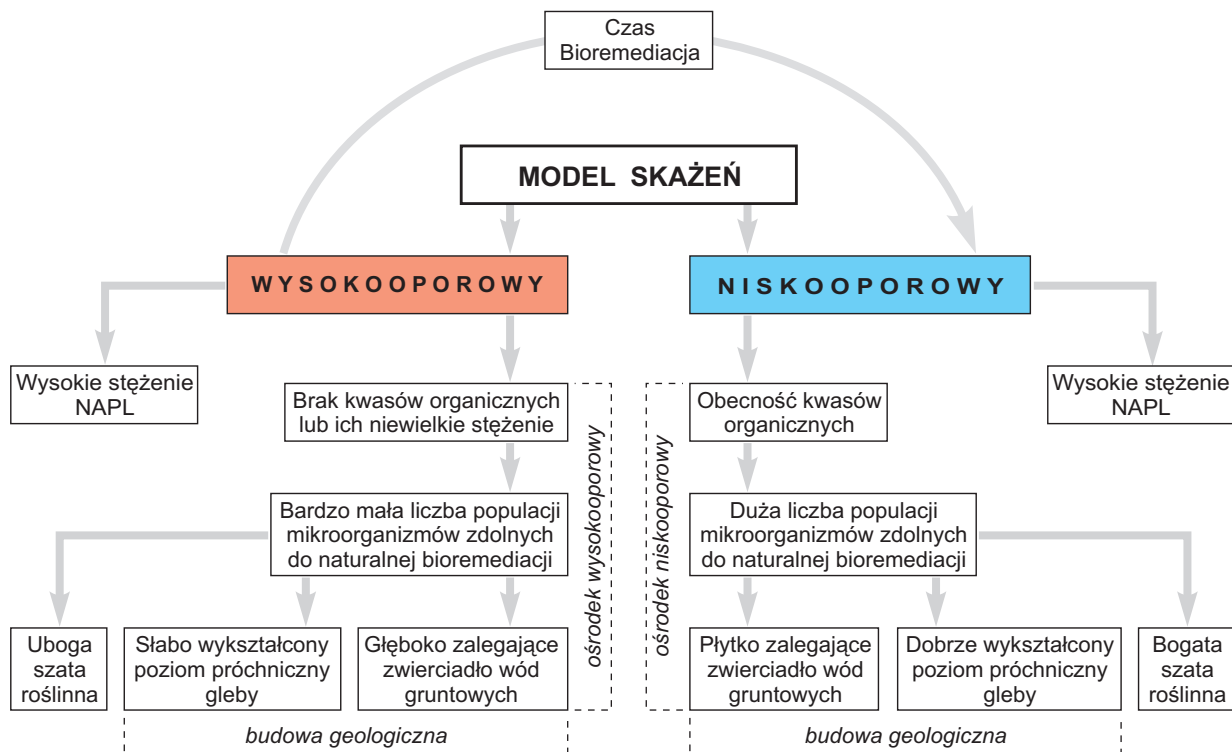
Wartości oporności elektrycznej (przewodności elektrycznej) w miejscach skażeń węglowodorami zależą od dwóch podstawowych czynników:

- stężenia produktu ropopochodnego w jednostce objętości gruntu;
- obecności kwasów organicznych w gruncie, powstających w procesie bioremediacji naturalnej.

Przeprowadzone badania terenowe i laboratoryjne potwierdzają, że obecność kwasów organicznych lub ich brak decyduje o uzyskaniu wysoko- bądź niskooporowego modelu skażeń ropopochodnych.

Wyniki badań laboratoryjnych wykazują, że bezpośrednio po skażeniu ośrodka piaszczystego następuje wzrost oporności, co wiąże się z wysokooporowym charakterem węglowodorów. Tłumaczy to efekt występowania anomalii wysokoopornościowej nad świeżymi zanieczyszczeniami ropopochodnymi, na co wskazują między innymi: P.B. McMAHON i in. (1995); O. DELGADO-RODRÍGUEZ i in. (2006a, 2006b) oraz E. MARTINHO i in. (2010).

**W warunkach ośrodka wysokooporowego** (rys. 12.1), w niesprzyjających warunkach środowiskowych, bioremediacja naturalna jest



**Rys. 12.1.** Najważniejsze czynniki wpływające na generowane geoelektryczne modele skażeń ropopochodnych w strefie aeracji, w ośrodku piaszczystym, na obszarze południowym

utrudniona i zachodzi bardzo wolno. Produkcja kwasów organicznych jest ograniczona, a ich ilość w ośrodku gruntowym niewielka. Wysokooporowy model skażeń może więc utrzymywać się przez wiele lat — kilkadziesiąt bądź dłużej. Oznacza to, że przez ten czas w gruncie obecne będą produkty ropopochodne, przede wszystkim ciężkie frakcje węglowodorów, powyżej  $C_{12}$ . Jako przykład mogą tu posłużyć wyniki uzyskane na obszarze byłej bazy paliwowej JAR w Bornem Sulimowie (ŻOGAŁA i in., 2009a).

Przejście z wysokooporowego do niskooporowego modelu skażeń, co zakłada model koncepcyjny V. CHE-ALOTY i in. (2009), w warunkach ośrodka wysokooporowego i przy bioremediacji naturalnej jest procesem długoterminowym. Proces samooczyszczenia obszaru skażonego w wyniku bioremediacji naturalnej może także nastąpić z pominięciem etapu modelu niskooporowego.

Im bardziej sprzyjające warunki środowiskowe, głównie zaś budowa geologiczno-hydrogeologiczna warstwy najpłycej zalegającej, tym krócej

w ośrodku geologicznym będzie się utrzymywał model wysokooporowy.

W niesprzyjających warunkach środowiskowych czas przejścia modelu wysokooporowego w niskooporowy zdecydowanie skraca proces bioremediacji wspomaganej. Jednoznacznie wykazują to wykorzystane w tym procesie drożdże szczepu *Yarrowia lipolytica*. Już po 4 miesiącach obserwuje się bardzo duży wzrost przewodności elektrycznej/spadek oporności, rzędu ponad 70%.

Z ubytkiem masy skażenia w wyniku procesu bioremediacji wspomaganej, a zatem i oczyszczeniem terenu, wyraźnie wiąże się stopniowy spadek oporności i zanik anomalii wysokooporowości. Nie zawsze jednak musi temu towarzyszyć pojawienie się modelu niskooporowego (ŻOGAŁA i in., 2008a, 2009b). Na taką możliwość zwracają też uwagę M. MONIER-WILLIAMS (1995) oraz E. MARTINHO i in. (2010).

**W warunkach ośrodka niskooporowego** (rys. 12.1) populacje mikroorganizmów są bogate i bardzo liczne, a zatem i warunki środowi-

skowe sprzyjają naturalnemu procesowi bioremediacji. Produkty ropopochodne z chwilą dostania się do gruntu od razu ulegają stopniowej bioremediacji naturalnej. Wysokooporowy model skażeń będzie utrzymywał się tylko przez okres przyrostu masy skażenia. Z chwilą gdy jego dopływ ustanie, anomalia wysokoopornościowa stopniowo zaczyna zmieniać się w niskoopornościową. Czas pojawienia się niskooporowego modelu skażeń będzie głównie zależał od czasu dopływu skażenia, jego masy i liczebności populacji mikroorganizmów zdolnych do bioremediacji naturalnej. W.A. SAUCK (1998, 2000), E.A. ATEKWANA i in. (2000, 2001) i V. SHEVNIN i in. (2003) uważają, że strefa niskooporowa może tworzyć się już po kilku miesiącach od momentu skażenia. Podobnie jak w przypadku ośrodka wysokooporowego, czas ten można skrócić, korzystając z metody bioremediacji wspomaganej.

Badania na obszarze magazynu paliw JAR w Szprotawie wykazały obecność niskooporo-

wego modelu skażeń. Jeden cykl pomiarów nie pozwala jednak określić, w którym etapie (B czy już C) modelu koncepcyjnego zostały one wykonane.

Obecność w ośrodku geologicznym niskooporowego modelu skażeń — etap D, zdaniem V. CHE-ALOTY i in. (2009), jest długotrwała i wieloletnia. Badania prowadzone nad szczepem drożdży *Yarrowia lipolytica* wykazały, że w trakcie bioremediacji produktów ropopochodnych jednym z metabolitów pośrednich jest kwas cytrynowy (WOJTATOWICZ i in., 1991; RYWIŃSKA i RYMOWICZ, 2009), którego produkcja wiąże się ze wzrostem populacji drożdży. Obecność w gruncie kwasu cytrynowego wyraźnie przyspiesza wzrost mikroflory, roślin, a także zbóż (MEDINA i in., 2004; STROM i in., 2005; KOWALCZYK i in., 2009). Można sądzić, że zastosowanie w procesie bioremediacji wspomaganej drożdży *Yarrowia lipolytica* pozwoli znacznie skrócić etap D, osiągnąć szybciej poziom tła, a zatem i szybciej oczyścić skażony teren.



# 13

## Wnioski

1. Badania geoelektryczne — profilowania elektromagnetyczne (indukcyjne) w zakresie częstotliwości i obrazowanie oporności — pozwalają skutecznie lokalizować i okonturować miejsca skażeń ropopochodnych. Celem jest łączne ich stosowanie, ułatwia to bowiem późniejszą interpretację i identyfikację obiektów anomalnych.
2. Nowoczesne metody geoelektryczne pozwalają w sposób ciągły śledzić mierzone parametry fizyczne, które niejednokrotnie mogą się szybko zmieniać na niewielkich odległościach. Przeprowadzone badania pokazały duże możliwości stosowania tych metod w monitoringu stref skażonych, a zatem śledzenia w czasie zachodzących w nich zmian wielkości fizycznych.
3. Efektywność metody profilowań indukcyjnych i elektrooporowych wydaje się porównywalna z sobą. Doświadczenia wskazują jednak, że inwersja 2D wyników pomiarów elektrooporowych znacznie zwiększa dokładność śledzenia zmian mierzonego parametru.
4. Badania wykazały, że zmiany zachodzące w strefach skażonych produktami ropopochodnymi stymulowane są wieloma czynnikami. Najważniejsze z nich to: budowa geologiczna najpłytszych warstw ośrodka gruntowo-wodnego, warunki hydrogeologiczne, a przede wszystkim głębokość zalegania zwierciadła wód gruntowych, obecność poziomu próchnicznego gleby, szata roślinna, warunki klimatyczne i atmosferyczne. Badania powinny być prowadzone każdorazowo w podobnych warunkach atmosferycznych. Czynnikiem znacząco wpływającym na szybkość procesu biodegradacji jest także skład chemiczny skażeń ropopochodnych.
5. Postępujący proces naturalnej bioremediacji zależny od wymienionych wyżej czynników może zachodzić bardzo szybko lub też trwać wiele lat. Przykładem jest tu obszar byłego poligonu JAR w Bornem Sulinowie, gdzie naturalna biodegradacja skażeń zachodzi bardzo wolno, podczas gdy na obszarze byłego poligonu JAR w Szprotawie — szybko. W pierwszym przypadku na obszarach skażonych będzie się obserwować anomalie bardzo niskiej przewodności elektrycznej, w drugim zaś — miejsca skażeń będą zaznaczać się anomaliami podwyższonej przewodności elektrycznej.
6. Badania pokazały, że anomalie wysokoopornościowe (niskiej przewodności) związane są z ośrodkiem piaszczystym wysokooporowym, przy głęboko zalegającym zwierciadle wód gruntowych, braku poziomu próchnicznego gleby lub jego słabym wykształceniu i ubogiej szacie roślinnej. Takie warunki spełnia obszar byłej bazy paliwowej JAR w Bornem Sulinowie.  
Anomalie niskoopornościowe (wysokiej przewodności) związane są z ośrodkiem piaszczystym niskooporowym, w którym płytko zalega strop warstwy wodonośnej, dobrze rozwinięty jest poziom próchniczny gleby i bogata szata roślinna. Takie warunki spełnione są z kolei na obszarze byłej bazy paliwowej JAR w Szprotawie.

7. Badania przeprowadzone w ośrodku geologicznym piaszczystym wysokooporowym potwierdzają słuszność koncepcyjnego geoelektrycznego modelu skażeń produktami ropopochodnymi przedstawionego przez V. CHE-ALOTĘ i in. (2009). W trakcie bioremediacji wspomaganej, w warunkach ośrodka wysokooporowego, monitoring metodami geoelektrycznymi pozwolił prześledzić cały etap A oraz znaczną część etapu B tego modelu.
8. Zmiany właściwości elektrycznych ośrodka skażonego monitorowano w trakcie bioremediacji wspomaganej z zastosowaniem szczepu drożdży *Yarrowia lipolytica*. Kwas cytrynowy, który jest jednym z metabolitów pośrednich, jest bardzo dobrym przewodnikiem elektrycznym. Dzięki temu postępujący proces bioremediacji i związany z nim ubytek masy skażenia można z dużym powodzeniem śledzić metodami konduktometrycznymi i obrazowaniem oporności.



# Literatura

- ABDEL AAL G.Z., ATEKWANA E.A., SLATER L.D., ATEKWANA E.A., 2004: *Effects of microbial on electrolytic and interfacial electrical properties of unconsolidated sediments*. Geophysical Research Letters 31(12), L12505, doi: 10.1029/2004GL020030.
- ABDEL AAL G.Z., SLATER L.D., ATEKWANA E.A., 2006: *Induced-polarization measurements on unconsolidated sediments from a site of active hydrocarbon biodegradation*. Geophysics 71(2): H13—H24.
- ADAMEK M., JENDROŚKA J., KOŚLACZ R., ULMAN-BORTNOWSKA M., 1994: *Wskazówki metodyczne wykonywania badań na terenie istniejących obiektów magazynowania i dystrybucji paliw w celu sporządzenia oceny oddziaływania na środowisko*. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Departament Geologii.
- ADAMEK M., KRAWIEC R., 1993: *Terénowe badania skażenia gruntów i wód podziemnych metodami sondowania Dräger-Stitz oraz ekstrakcji gazów Drägera. Metodyka i przykłady zastosowań*. W: Współczesne Problemy Hydrogeologii. 6 [spotkanie naukowe polskich hydrogeologów, Polanica-Zdrój]. Wrocław: 333—338.
- AIDBERGER H., HASINGER M., BRAUN R., LOIBNER A.P., 2005: *Potential of preliminary test methods to predict biodegradation performance of petroleum hydrocarbons in soil*. Biodegradation 16: 115—125.
- ALEXANDER M., 1999: *Biodegradation and bioremediation*. San Diego, Academic Press.
- ALLEN J.P., ATEKWANA E.A., ATEKWANA E.A., DURIS J.W., WERKEMA D.D., ROSSBACH S., 2007: *The microbial community structure in petroleum — contaminated sediments corresponds to geophysical signatures*. Applied and Environmental Microbiology 73(9): 2860—2870.
- ANNAN A.P., 2001: *Ground Penetrating Radar*. Workshop Notes, Sensors and Software Inc., Canada.
- ANTAL L., 2003: *Numeryczna analiza pól elektromagnetycznych: Metoda różnic skończonych*. Dostępny w Internecie: [www.imne.pwr.wroc.pl/ZME/Antal/an](http://www.imne.pwr.wroc.pl/ZME/Antal/an).
- ANTONIUK J., 2001: *Problem wprowadzania poprawek do pomierzonych wartości przewodności pozornej przy niskoczęstotliwościowych dipolowych profilowaniach indukcyjnych*. Kwartalnik AGH, Geologia 27(2—4): 625—639.
- APELLO C.A.J., POSTMA D., 1993: *Geochemistry, groundwater and pollution*. Rotterdam, A.A. Balkema Publishers.
- API, 1989: *A guide to the Assessment and remediation of underground petroleum releases*. 2<sup>nd</sup> Edition. American Petroleum Institute Publication 1628, Washington, D.C.
- ASTER R.C., BORCHERS B., THURBER C.H., 2005: *Parameter estimation and inverse problems*. Amsterdam—Boston, Elsevier Academic Press.
- ATEKWANA E.A., ATEKWANA E.A., LEGALL F.D., KRISHNAMURTHY R.V., 2004a: *Field evidence for geophysical detection of subsurface zones of enhanced microbial activity*. Geophysical Research Letters 31(23): 1—5.
- ATEKWANA E.A., ATEKWANA E.A., LEGALL F.D., KRISHNAMURTHY R.V., 2005: *Biodegradation and mineral weathering controls on bulk electrical conductivity in a shallow hydrocarbon contaminated aquifer*. Journal of Contaminant Hydrology 80(3—4): 149—167.
- ATEKWANA E.A., ATEKWANA E.A., ROWE R.S., WERKEMA D.D. Jr., LEGALL F.D., 2004b: *Total dissolved solids in groundwater and its relationship to bulk electrical conductivity of soils contaminated with hydrocarbon*. Journal of Applied Geophysics 56(4): 281—294.
- ATEKWANA E.A., CASSIDY D.P., MAGNUSON C., ENDRES A.L., WERKEMA D.D., Jr. SAUCK W.A., 2001: *Changes in geoelectrical properties accompanying microbial degradation of LNAPL*. In: Proceedings 14<sup>th</sup> Environmental and Engineering Geophysical Society (EEGS). Annual Meeting, SAGEEP: 1—10.
- ATEKWANA E.A., SAUCK W.A., ABDEL AAL G.Z., WERKEMA D.D., Jr., 2002: *Geophysical investigation of vadose zone conductivity anomalies at a hydrocarbon contaminated site: implications for the assessment of intrinsic bioremediation*. Journal of Environmental and Engineering Geophysics 7(3): 103—110.
- ATEKWANA E.A., SAUCK W.A., WERKEMA D.D., Jr., 2000: *Investigations of geoelectrical signatures at a hydrocarbon contaminated site*. Journal of Applied Geophysics 44(2—3): 167—180.

- ATEKWANA E.A., WERKEMA D.D., Jr., DURIS J.W., ROSSBACH S., ATEKWANA E.A., SAUCK W.A., CASSIDY D.P., MEANS J., LEGALL F.D., 2004c: *In-situ apparent conductivity measurements and microbial population distribution at a hydrocarbon-contaminated site*. *Geophysics* 69(1): 56—63.
- BACHOFER R., LINGENS F., SCHAEFER W., 1975: *Conversion of aniline into pyrocatechol by a Nocardia sp.: incorporation of oxygen-18*. *FEBS Letters* 50: 288—290.
- BAEDECKER M.J., COZZARELLI I.M., EGANHOUSE R.P., SIEGEL D.I., BENNETT P.C., 1993: *Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer — III: Biogeochemical reactions and mass balance modelling in anoxic groundwater*. *Applied Geochemistry* 8(6): 569—586.
- BAI M., ROEGERS J.C., INYANG H.I., 1996: *Contaminant transport in nonisothermal fractured porous media*. *Journal of Environmental Engineering* 122(5): 416—423.
- BANASZAK K.J., FENELON J.M., 1988: *Water quality in a thin water-table aquifer adjacent to Lake Michigan within a highly industrialized region of Indiana*. In: *Proceedings of the Symposium on The Great Lakes: Living With North America's Inland Waters*. American Water Resources Association: 247—257.
- BARKAY T., PRITCHARD H., 1988: *Adaptation of aquatic microbial communities to pollutant stress*. *Microbiology Sciences* 5(6): 165—169.
- BARTH G., BECKERICH J.M., DOMINGUEZ A., KERSCHER S., OGRYDZIAK D., TITORENKO V., GAILLARDIN C., 2003: *Functional genetics of Yarrowia lipolytica*. In: *Functional Genetics of industrial yeasts*. Ed. H. DE-WINDE. *Topics in Current Genetics* 1: 227—271.
- BARTH G., GAILLARDIN C., 1996: *The dimorphic fungus Yarrowia lipolytica*. In: *Genetics, Biochemistry, and Molecular Biology of Non Conventional Yeasts*. Ed. K. WOLF. Heidelberg, Springer Verlag: 313—388.
- BARTHA R., 1986: *Biotechnology of petroleum pollutant biodegradation*. *Microbiology Ecology* 12: 155—172.
- BARTNIKAS R., 1994: *Electrical insulating liquids*. Philadelphia, American Society for Testing and Materials.
- BATAYNEH A.T., 2005: *2D electrical imaging of an LNAPL contamination, Al Amiriya fuel station Jordan*. *Journal of Applied Sciences* 5(1): 52—59.
- BATTERMAN S., KULSHRESTHA A., CHENG H.Y., 1995: *Hydrocarbon vapor transport in low moisture soils*. *Environmental Science and Technology* 29(1): 171—180.
- BEAUDETTE L.A., CASSIDY M.B., ENGLAND L., KIRK J.L., HABASH M., LEE H., TREVORS J.T., 2002: *Bioremediation of soil*. In: *Encyclopedia of Environmental Microbiology*. 2. John Wiley and Sons: 722—737.
- BEKINS B., RITTMANN B.E., McDONALD J.A., 2001: *Natural attenuation strategy for groundwater cleanup focuses on demonstrating cause and effect*. *EOS, Transactions, AGU* 82(5): 53, 57—58.
- BENNETT P.C., HIEBERT F.K., CHOI W.J., 1996: *Microbial colonization and weathering of silicates in a petroleum — contaminated groundwater*. *Chemical Geology* 132(1—4): 45—53.
- BENSON A.K., MUSTONE N.B., 1998: *Integration of electrical resistivity, ground-penetrating radar, and very low-frequency electromagnetic induction surveys to help map groundwater contamination produced by hydrocarbons leaking from underground storage tanks*. *Environmental Geosciences* 5: 61—68.
- BENSON A.K., PAYNE K.L., STUBBEN M.A., 1997: *Mapping ground-water contamination using DC resistivity and VLF geophysical methods — a case study*. *Geophysics* 62: 80—86.
- BENSON A.K., STUBBEN M.A., 1995: *Interval resistivities and very low frequency electromagnetic induction — an aid to detecting groundwater contamination in space and time: A case study*. *Environmental Geosciences* 2(2): 74—84.
- BERMEJO J.L., SAUCK W.A., ATEKWANA E.A., 1997: *Geophysical discovery of a new LNAPL plume at the former Wurtsmith AFB, Oscoda, Michigan*. *Ground Water Monitoring & Remediation* XVII(4): 131—137.
- BINLEY A., KEMNA A., 2005: *DC resistivity and induced polarization methods*. In: *Hydrogeophysics*. Vol. 50. Eds. Y. RUBIN, S.S. HUBBARD. Springer: 129—156.
- BLANK-HUBER M., KÜHNE A., 1995: *Investigations on the effects of different soilids on the biodegradation of mineral oil hydrocarbons in the slurry phase*. In: *Contaminated soil '95*. Eds. W.J. VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENDT. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers 1: 361—362.
- BLUME H.P., ed., 1992: *Handbuch des Bodenschutzes — bodenökologie und — belastung, vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen*. 2. Aufl. Ecomed, Landsberg, Lech.
- BLUMER M., GUILLARD R.L., CHASE T., 1971: *Hydrocarbons of marine phytoplankton*. *Marine Biology* 8(3): 183—189.
- BLUMER M., MULLIN M.M., GUILLARD R.L., 1970: *A polyunsaturated hydrocarbons in the marine food web*. *Marine Biology* 6(3): 226—235.
- BOLLAG J.M., BOLLAG W.B., 1995: *Soil contamination and feasibility of biological remediation*. In: *Bioremediation, Science and Applications*. Eds. H.D. SKIPPER, R.F. TURCO. Madison, SSSA, 43: 1—12.
- BOLLAG W.B., DEC J., BOLLAG J.M., 2000: *Biodegradation*. In: *Encyclopedia of Microbiology*. 2<sup>nd</sup> ed. Academic Press 1: 461—471.
- BOOPATHY R., 2000: *Factors limiting bioremediation technologies*. *Bioresource Technology* 74(1): 63—67.
- BOSSERT I., KACHEL W.N., BARTHA R., 1984: *Fate of hydrocarbons during oily sludge disposal in soil*. *Applied and Environmental Microbiology* 47(4): 763—767.
- BOWER H., 1978: *Groundwater Hydrology*. New York, McGraw-Hill Book Company.
- BRADFORD J.H., 2003: *GPR offset dependent reflectivity analysis of characterization of a high-conductivity LNAPL plume*. In: *Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Environmental and Engineering Problems*. San Antonio, SAGEEP: 238—252.

- BREGNARD T.P.-A., HÖHENER P., HÄNER A., ZEYER J., 1996: *Degradation of weathered diesel fuel by microorganisms from a contaminated aquifer in aerobic and anaerobic microcosms*. Environmental Toxicology and Chemistry 15(3): 299—307.
- BROHOLM K., NILSSON B., SIDLE R.C., ARVIN E., 2000: *Transport and biodegradation of creosote compounds in clayey til, a field experiment*. Journal of Contaminant Hydrology 41: 239—260.
- BROST E.J., DE VAULL G.E., 2000: *Non-Aqueous Phase Liquid (NAPL) mobility limits in soil*. Soil and Groundwater Research Bulletin API 9: 1—9.
- BROWN R.A., CROSBY J.R., 1994: *Oxygen sources for in situ bioremediation*. In: *Bioremediation field experience*. Eds. P. FLATHMAN, D.E. JARGER, J.H. EXNER. Boca Raton—Ann Arbor—London—Tokyo, Lewis Publishers: 311—332.
- BROWN H.M., GOUDEY J.S., FOGHT J.M., CHENG S.K., DALE M., HODDINOTT J., QUARFE L.R., CARMICHAEL L.M., PFAENDER F.K., 1997: *The effect of inorganic and organic supplements on the microbial degradation of phenanthrene and pyrene in soils*. Biodegradation 8: 1—13.
- BUSELLI G., LU K., 2001: *Groundwater contamination monitoring with multichannel electrical and electromagnetic methods*. Journal of Applied Geophysics 48(1): 11—23.
- CAIN R.B., 1991: *Biodegradation of lubricants*. In: *Biodegradation and biodegradation*. 8. Ed. H.W. ROSSMOORE. London, Elsevier Applied Science Publishers: 249—275.
- CALEMMA V., IWANSKI P., NALI M., SCOTTI R., 1995: *Structural characterization of asphaltenes of different origins*. Energy and Fuels 9(2): 225—230.
- CAMEOTRA S.S., BOLLAG J.M., 2003: *Biosurfactant-enhanced bioremediation of polycyclic hydrocarbons*. Critical Review Environmental Science and Technology 33: 111—126.
- CAMPBELL G.S., 1985: *Soil Physics with Basic: transport models for soil-plant systems*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V.
- CARCIONE J.M., SERIANI G., 2000: *An electromagnetic modelling tool for the detection of hydrocarbons in the subsoil*. Geophysical Prospecting 48(2): 231—256.
- CARCIONE J.M., SERIANI G., GEI D., 2003: *Acoustic and electromagnetic properties of soils saturated with salt water and NAPL*. Journal of Applied Geophysics 52: 177—191.
- CASSIDY D.P., WERKEMA D.D., SAUCK W.A., ATEKWANA E.A., ROSSBACH S., DURIS J., 2001: *The effects of LNAPL biodegradation products on electrical conductivity measurements*. Journal of Environmental and Engineering Geophysics 6(1): 47—52.
- CHE-ALOTA V., ATEKWANA E.A., ATEKWANA E.A., SAUCK W.A., WERKEMA D.D., Jr., 2009: *Temporal geophysical signatures from contaminant-mass remediation*. Geophysics 74(4): B113—B123.
- CHEN W., WAGNET R., 1995: *Solute transport in porous media with sorption-site heterogeneity*. Environmental Science and Technology 29(11): 2725—2734.
- CLAERBOUT J.F., MUIR F., 1973: *Robust modeling with erratic data*. Geophysics 38(5): 826—844.
- CONSTABLE S.C., PARKER R.L., CONSTABLE C.G., 1987: *Occam's inversion: a practical algorithm for generating smooth models from electromagnetic sounding data*. Geophysics 52(3): 289—300.
- CORAPCIOGLU M.Y., BAEHR A.L., 1985: *Immiscible contaminant transport in soils and groundwater with an emphasis on petroleum hydrocarbons: System of differential equations vs single cell model*. Water Science and Technology 17(9): 23—37.
- CORAPCIOGLU M.Y., BAEHR A.L., 1987: *A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products: 1. Theoretical consideration*. Water Resources Research 23 (1): 191—200.
- CORAPCIOGLU M.Y., HOSSAIN M.A., 1990: *Theoretical modeling of biodegradation and biotransformation of hydrocarbons in subsurface environments*. Journal of Theoretical Biology 142(4): 503—516.
- COZZARELLI I.M., BEKINS B.A., BAEDECKER M.J., AIKEN G.R., EGANHOUSE R.P., TUCCILLO M.E., 2001: *Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: 1. Geochemical evolution of the plume*. Journal of Contaminant Hydrology 53(3—4): 369—385.
- COZZARELLI I.M., EGANHOUSE R.P., BAEDECKER M.J., 1990: *Transformation of monoaromatic hydrocarbons to organic acids in anoxic groundwater environment*. Environmental Geology and Water Science 16(2): 135—141.
- CRAM D.J., HAMMOND G.S., 1963: *Chemia organiczna*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- CROWFORD J., PSAILA A., ORSZULIK S.T., 1997: *Miscellaneous additives and vegetable oils*. In: *Chemistry and Technology of Lubricants*. London, BA & P: 75—97.
- DACHNOW V.N., 1953: *Elektriczieskaja razwietka*. Moskwa, Niedra.
- DAM VAN J., 1967: *The migration of hydrocarbons in a water-bearing stratum*. In: *The Joint Problems of the Oil and Water Industries*. Ed. P. HEPPLER. London, The Institute of Petroleum: 55—96.
- DANIELS J.J., ROBERTS R., VENDL M.A., 1992: *Site studies of ground penetrating radar for monitoring petroleum product contaminants*. In: *Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental*, SAGEEP, Oakbrook, 5(1): 597—609.
- DAVIES J.T., RIDEAL E.K., 1961: *Interfacial Phenomena*. New York, Academic Press.
- DAVIS E.L., 1997: *How heat can enhance in-situ soil and aquifer remediation: Important chemical properties and guidance on choosing the appropriate technique*. EPA Ground Water Issue. EPA/540/S-97/502, Washington: 1—18.
- DAVIS J.L., ANNAN A.P., 1989: *Ground penetrating radar for high resolution mapping of soil and rock stratigraphy*. Geophysical Prospecting 37(5): 531—551.

- DELGADO-RODRÍGUEZ O., SHEVNIN V., OCHOA-VALDÉS J., RYJOV A., 2006a: *Geoelectrical characterization of a site with hydrocarbon contamination caused by pipeline leakage*. *Geofísica Internacional* 45(1): 63–72.
- DELGADO-RODRÍGUEZ O., SHEVNIN V., OCHOA-VALDÉS J., RYJOV A., 2006b: *Using electrical techniques for planning the remediation process in a hydrocarbon contaminated site*. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 22(4): 157–163.
- DEMOND A.H., LINDNER A.S., 1993: *Estimation of interfacial tension between organic liquids and water*. *Environmental Science and Technology* 27(12): 2318–2331.
- DE PASTROVICH T.L., BARADAT Y., CHIARELLI A., FUSSEL D.R., 1979: *Protection of groundwater from oil pollution*. CONCAWE Report, Den Haag: 3/79: 61.
- DE RYCK S.M., REDMAN J.D., ANNAN P., 1993: *Geophysical monitoring of a controlled kerosene spill*. In: *Proceedings Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems*, SAGEEP, San Diego: 5–20.
- DĘBSKI W., 2004: *Application of Monte Carlo techniques for solving selected seismological inverse problems*. Publications of the Institute of Geophysics Polish Academy of Sciences B-34(352): 10–13.
- DIETZ D.N., 1971: *Pollution of permeable strata by oil components*. In: *Water Pollution by oil*. Ed. P. HEPPLER. London, The Institute of Petroleum: 127–139.
- DILLON P.J., 1989: *An analytical model of contaminant transport from diffuse sources in saturated porous media*. *Water Resources Research* 25(6): 1208–1218.
- DOBRAČKA E., PIOTROWSKI A., 2002: *Budowa geologiczna i rzeźba powierzchni podzwartorzędowej*. W: *Materiały IX Konferencji nt. Stratygrafia plejstocenu Polski*: 85–92.
- DOKUMENTACJA hydrogeologiczna uaktualniająca stan badań określających stopień zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego produktami ropopochodnymi na terenie opuszczonym przez JAR w Szprotawie, 1994. Ekokonrem, Sp. z o.o. [niepubl.].
- DOMAGAŁA Z., 1996: *Projekt prac geologicznych prowadzonych w celu realizacji szczyptywania paliwa z gruntu oraz zahamowania migracji zanieczyszczeń na terenie lotniska JAR w Szprotawie*. Wrocław, PPW „Czyste Powietrze” Sp. z o.o. [niepubl.].
- DORTMAN N.B., red., 1984: *Fiziceskije svojstva gornych porod i poleznych isskopajemych*. Moskwa, Nedra.
- DOWGIAŁŁO J., KLECZKOWSKI A., MACIOSZCZYK T., RÓZKOWSKI A., red., 2002: *Słownik hydrogeologiczny*. Warszawa, Wydawnictwo Państwowego Instytutu Geologicznego.
- DRACHENBERG I., GOETZ D., 1995: *The mobility of hydrocarbons at unsaturated water conductivity under field and laboratory conditions*. In: *Contaminated Soil '95*. Eds. W.J. VAN DEN BRINK, R. BORSMAN, F. ARENDT. Dordrecht—Boston—London, Kluwer Academic Publishers, 1: 369–370.
- DRAŻEWSKI Ł., 2005: *Wykorzystanie dwuwymiarowego inwersyjnego obrazowania oporności oraz potencjałów wzbudzonych do rozpoznania skażeń na terenie byłej bazy paliwowej „B” — Borne Sulnowo* [Praca magisterska, Uniwersytet Śląski, WNoZ, niepubl.].
- DROR I., 2005: *Fate of petroleum hydrocarbons in the subsurface environment: abiotic processes*. In: *Trends in agriculture and soil pollution research*. Ed. J.V. LIVINGSTON. New York, Nova Science Publishers Inc.
- DUA M., SINGH A., SUTHUNATHAN N., JOHRI A.K., 2002: *Biotechnology and bioremediation: successes and limitations*. *Applied Microbiology and Biotechnology* 59 (2, 3): 143–152.
- DUPOND R.R., BRUELL C.J., DOWNEY D.C., HULING S.G., MARLEY M.C., NORRIS R.D., PIVETZ B., 1998: *Innovative site remediation technology design and applications: Bioremediation*. Annapolis, American Academy of Environmental Engineers.
- DZWINEL J., 1978: *Geofizyka. Metody geoelektryczne*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- EBERT H. VON, ed., 1976: *Physikalisches taschenbuch*. 5 Aufl. Braunschweig, Vieweg.
- ENDRES A.L., REDMAN J.D., 1996: *Modelling the electrical properties of porous rocks and soils containing immiscible contaminants*. *Journal of Environmental and Engineering Geophysics* 0: 105–112.
- ERDMAN J.G., 1962: *Oxygen, nitrogen and sulfur in asphalts*. In: *Proceedings American Petroleum Institute, Division Science and Technology* 42(8): 33–41.
- ESSAID H.I., BEKINS B.A., GODSY E.M., WARREN E., BAEDECKER M.J., COZZARELLI I.M., 1995: *Simulation of aerobic and anaerobic biodegradation processes at a crude oil spill site*. *Water Resources Research* 31(12): 3309–3327.
- EYCK VAN J., 1997: *Petroleum bioventing*. Rotterdam, A.A. Balkema.
- FARQUHARSON C.G., OLDENBURG D.W., 1996: *Approximate sensitivities for the electromagnetic inverse problem*. *Geophysical Journal International* 126: 235–252.
- FARQUHARSON C.G., OLDENBURG D.W., 1998: *Non-linear inversion using general measures of data misfit and model structure*. *Geophysical Journal International* 134: 213–227.
- FAFARA Z., 2005: *Przykład wykorzystania metody atmogeochemicznej do rozpoznania skażenia gruntu substancjami ropopochodnymi*. *Wiertnictwo Nafta Gaz* 22/2: 543–550.
- FAFARA Z., 2007: *Badanie procesu migracji substancji ropopochodnych w ośrodku gruntowo-wodnym*. Kraków, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH.
- FAFARA Z., GOŁĘBIEWSKI T., MARCAK H., NAGY S., RYCHLICKI S., SIEMEK J., SOLECKI T., TOMECKA-SUCHOŃ S., 2006: *Lokalizacja zanieczyszczeń węglowodorowych w gruncie metodami geofizycznymi i atmogeochemicznymi*. Red. H. MARCAK, T. GOŁĘBIEWSKI. Kraków, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH.
- FAFARA Z., MARCAK H., RYCHLICKI S., SOLECKI T., STOPA J., TOMECKA-SUCHOŃ S., 2000: *Metody wykrywania zanie-*



- czyszczeń ropopochodnych w środowisku gruntowo-wodnym. Red. S. RYCHLIŃSKI. Kraków, IGSMiE PAN.
- FAFARA Z., SOLECKI T., 2006: *Badania porównawcze koncentracji węglowodorów w gruncie na terenie bazy paliw naftowych*. Wiertnictwo Nafta Gaz 23/1: 23—35.
- FETTER C.W., 1999: *Contaminant Hydrogeology*. Second edition. New Jersey, Prentice Hall Inc.
- FEYNMAN R.P., LEIGHTON R.B., SANDA M., 2007: *Feynmana wykłady z fizyki. 2(1). Elektryczność i magnetyzm, elektrodynamika*. Wydawnictwo Naukowe PWN.
- FINAL REPORT U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2003: *Complex electrical resistivity for monitoring DNAPL contamination*.
- FONNUM F., PAUKSTYS B., REIMER K.J., ZEEB B.A., 1998: *Environmental contamination and remediation practices at former and present military bases*. Springer.
- FREEZE R.A., CHERRY J.A., 1979: *Groundwater*. New Jersey, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs.
- FRIED J.J., MUNTZER P., ZILLIOX L., 1979: *Groundwater pollution by transfer of oil hydrocarbons*. Ground Water 17(6): 586—594.
- FRIEDEL S., 2003: *Resolution, stability and efficiency of resistivity tomography estimated from a generalized inverse approach*. Geophysical Journal International 153: 305—316.
- FUKUE M., MINATO T., MATSUMOTO M., HORIBE H., TAYA N., 2001: *Use of a resistivity cone for detecting contaminated soil layers*. Engineering Geology 60: 261—269.
- FUSSEL D.R., GODJEN H., HAYWARD P., LILIE R.H., MACRO A., PANISI C., 1981: *Revised inland oil spill clean-up manual*. CONCAWE Report, Den Haag: 7/81: 150.
- GAJDOS V., KRAL V., 1995: *Influence of hydrocarbon pollution to soil conductivity*. In: Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems. SAGEEP, Orlando: 785—789.
- GAWDZIK J., 1996: *Migracja zanieczyszczeń ropopochodnych w gruntach. Próba ujęcia modelem matematycznym*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 4: 133—136.
- GAWDZIK J., 2008: *Dyfuzyjny model transportu węglowodorów ropopochodnych w gruntach*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna 1: 7—10.
- GAWLICZEK A., 1997: *Dokumentacja hydrogeologiczna dla określenia stanu zanieczyszczenia terenu byłego lotniska JAR w Szprotawie substancjami ropopochodnymi. Aneks nr 2*. Wrocław, PPW „Czyste Powietrze” Sp. z o.o. [niepubl.].
- GODIO A., NALDI M., 2003: *Two-dimensional electrical imaging for detection of hydrocarbon contaminants*. Near Surface Geophysics 1(3): 131—137.
- GOES B.J.M., MEEKES J.A.C., 2002: *Evaluating various electrode configurations for detection of DNAPL'S with ERT*. In: Proceedings 8<sup>th</sup> Meeting of the Environmental and Engineering Geophysics. EEGS European Section, Aveiro: 461—464.
- GOES B.J.M., MEEKES J.A.C., 2004: *An effective electrode configuration for the detection of DNAPLs with electrode resistivity tomography*. Journal of Environmental and Engineering Geophysics 9(3): 127—141.
- GOŁĘBIEWSKI T., 2004: *Modelowanie numeryczne pola georadarowego w badaniach gruntów skażonych substancjami ropopochodnymi* [Praca doktorska, AGH Kraków, niepubl.].
- GOŁĘBIEWSKI T., TOMECKA-SUCHOŃ S., MARCAK H., ŻOGAŁA B., 2010: *Aiding of the GPR method by other measurement techniques for liquid contamination detection*. In: Proceedings of XIII International Conference on Ground Penetrating Radar, GPR'2010, Lecce, Italy: 610—615.
- GREINERT H., 2000: *Charakterystyka gleb zanieczyszczonych produktami pochodnymi ropy naftowej*. W: *Zanieczyszczenia naftowe w gruncie*. Red. J. SURYGALA. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- GRUMMAN D.L., DANIELS J.J., 1995: *Experiments on the detection of organic contaminants in the vadose zone*. Journal of Environmental and Engineering Geophysics 0: 31—38.
- GRZECZOWIAK J., 1973: *Chemia i fizyka ropy naftowej*. Wrocław, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej.
- GUY E.D., DANIELS J.J., HOLT J., RADZEVICIUS S.J., VENDL M.A., 2000: *Electromagnetic induction and GPR measurements for creosote contaminant investigation*. Journal of Environmental and Engineering Geophysics 5: 11—19.
- HALIHAN T., PAXTON S., GRAHAM I., FENSTEMAKER T., RILEY M., 2005: *Post-remediation evaluation of a LNAPL site using electrical resistivity imaging*. Journal of Environmental Monitoring 7: 283—287.
- HALLBAUER-ZADOROZHNYA V., BESSONOV A., 2002: *The IP effect in TEM soundings applied to a study of groundwater pollution by hydrocarbon compounds in Saratov, Russia*. European Journal of Environmental and Engineering Geophysics 7: 239—264.
- HALLIDAY D., RESNICK R., WALKER J., 2006: *Elektryczność i magnetyzm. Podstawy fizyki. T. 3*. Wydawnictwo Naukowe PWN.
- HAMME VAN J.D., SINGH A., WARD O.P., 2003: *Recent advances in petroleum microbiology*. Microbiology and Molecular Biology Reviews 67(4): 503—549.
- HASE A., HITES R.A., 1976: *On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: biosynthesis by anaerobic bacteria*. Geochimica et Cosmochimica Acta 40(9): 1141—1143.
- HEAD I.M., SINGLETON I., MILNER M.G., 2003: *Bioremediation. A critical review*. Wymondham, UK, Horizon Scientific Press.
- HINCHEE J.A., REISINGER R.E., 1987: *A practical application of multiphase transport theory for groundwater contamination problems*. Ground Water Monitoring Review 7(1): 84—92.
- HUBBERT M.K., 1953: *Entrapment of petroleum under hydrodynamic conditions*. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 37: 1954—2026.

- HULING S.G., WEAVER J.W., 1991: *Dense nonaqueous phase liquids*. In: *Dense Nonaqueous Phase Liquids — A Workshop Summary*, Dallas 1991, U.S. Environmental Protection Agency (EPA): 25—45.
- HUNG Y.T., HORSFALL F.L., WONG J.M., COKER D.R., 1986: *Bio-conversion of accumulated sludge with bacterial augmentation process in aerated lagoons for municipal wastewater treatment*. International Journal of Environmental Studies 28: 41—56.
- HUNT J.M., 1996: *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd ed. New York, W.H. Freeman and Company.
- INMAN J.R., 1975: *Resistivity inversion with ridge regression*. Geophysics 40: 798—817.
- INSTRUKCJA obsługi Konduktometr EM31-MK2, 1992: Ontario, Geonics Limited, Canada. Dostępna w Internecie: [www.geonics.com](http://www.geonics.com).
- INSTRUKCJA obsługi Konduktometr EM34-3XL, 1998: Ontario, Geonics Limited, Canada. Dostępna w Internecie: [www.geonics.com](http://www.geonics.com).
- INSTRUKCJA obsługi programu Dat31W, 2001: Ontario, Geonics Limited, Canada. Dostępna w Internecie: [www.geonics.com](http://www.geonics.com).
- INSTRUKCJA obsługi programu Dat34W, 2004: Ontario, Geonics Limited, Canada. Dostępna w Internecie: [www.geonics.com](http://www.geonics.com).
- INSTRUKCJA obsługi programu EMIGMA v.7.8, 2004: Ontario, PetRos EiKon Inc., Canada.
- INSTRUKCJA obsługi programu Oasis Montaj, 2008: Geosoft Inc. Dostępna w Internecie: [www.geosoft.com](http://www.geosoft.com).
- INSTRUKCJA obsługi programu Res2Dinv, 2001: *Geoelectrical Imaging 2D and 3D*. Geotomo Software SDN. BHD. Dostępna w Internecie: [www.geoelectrical.com](http://www.geoelectrical.com).
- INSTRUKCJA obsługi Rurki Drägera, 2006: Dräger Safety AG & Co. KgaA.
- JANCZARSKI P., SIENKIEWICZ M., 1997: *Projekt prac geologicznych dla realizacji oczyszczania gruntów i wód podziemnych na terenie lotniska JAR w Szprotawie*. Wrocław, Przedsiębiorstwo Projektowo-Wdrożeniowe „Czyste Powietrze” Sp. z o.o. [niepubl.].
- JARZYNA J., BAŁA M., ZORSKI T., 1997: *Metody geofizyki otworowej. Pomiary i interpretacja*. Kraków, Wydawnictwo AGH.
- JURY W.A., 1986: *Volatilization from soil*. In: *Vadose Zone Modeling of Organic Pollutants*. Lewis Publishers Inc.: 159—176.
- KAJDAS C., 1979: *Chemia i fizyka ropy naftowej*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- KAMIENSKI Z., DERKACZ W., KOŚCIELNIAK S., LENART E., NEFFE S., SOBCZYK W., SPYCHAŁA A., 1996: *Identyfikacja i wycena szkód ekologicznych spowodowanych przez stacjonujące w Polsce wojska Federacji Rosyjskiej. Raport końcowy*. Warszawa, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska.
- KAPLAN C.W., KITTS C.L., 2004: *Bacterial succession in a petroleum land treatment unit*. Applied and Environmental Microbiology 70(3): 1777—1786.
- KAUFMANN O., DECEUSTER J., 2007: *A 3D resistivity tomography study of a LNAPL plume near a gas station at Brugelette (Belgium)*. Journal of Environmental and Engineering Geophysics 12(2): 207—219.
- KEAREY P., BROOKS M., 1991: *An introduction to geophysical exploration*. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford, Blackwell Scientific Publications.
- KIM H.J., SONG Y., LEE K.H., WILT M.J., 2004: *Efficient crosswell EM tomography using localized nonlinear approximation*. Geophysical Exploration 57(1): 51—55.
- KIRKUP L., FRENKEL B., 2006: *An introduction to uncertainty in measurement*. Cambridge, Cambridge University Press.
- KLEIN J., 2002: *Biological soil treatment*. In: *Biotechnology for the environment: Soil remediation*. Eds. S.N. AGATHOS, W. REINEKE. Netherlands, Kluwer Academic Publishers: 7—21.
- KLIMEK K., 2002: *Transformacja odwodnienia strefy jeziora Pile*. W: *Materiały IX Konferencji nt. Stratygrafia plejstocenu Polski*: 118—121.
- KLIMIUK E., ŁEBKOWSKA M., 2003: *Mikrobiologiczne oczyszczanie gruntów z produktów naftowych*. W: *Biotechnologia w ochronie środowiska*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowe PWN: 199—226.
- KOBRANOVA V.N., 1989: *Petrophysics*. Moscow, MIR Publ., Berlin, Springer-Verlag.
- KOŁOCZEK H., KASZYCKI P., 2004: *Biologiczne mechanizmy oczyszczania skażeń organicznych w glebie*. W: WIECH K., KOŁOCZEK H., KASZYCKI P., 2005: *Ochrona środowiska naturalnego w XXI wieku — nowe wyzwania i zagrożenia*. Kraków, Oficyna Wydawnicza TEXT.
- KOŁWZAN B., 2005: *Bioremediacja gleb skażonych produktami naftowymi wraz z oceną ekotoksykologiczną*. Wrocław, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej.
- KONDRACKI J., 2001: *Geografia regionalna Polski*. Warszawa, PWN.
- KONSTANTYNOWICZ E., 1994: *Geologia złóż kopalin. Kopalin energetycznych*. Wyd. 2. Katowice, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.
- KOOTS J.A., SPEIGHT J.G., 1975: *Relation of petroleum resins to asphaltenes*. Fuel 54(3): 179—184.
- KORDA A., SANTAS P., TENENTE A., SANTAS R., 1997: *Petroleum hydrocarbon bioremediation: sampling and analytical techniques, in situ treatments and commercial microorganisms currently used*. Applied Microbiology and Biotechnology 48(6): 677—686.
- KOWALCZYK A., MICHNIEWICZ M., ROBAK M., 2009: *Yarrowia lipolytica in bioremediation: cells entrapped in alginate and their influence on autochthonic microflora and oats germination*. Acta Scientiarum Polonorum-Biotechnologia 8(3): 15—24.
- KUDEŁACIK J., JUCHNIEWICZ M., KUS S., 1998a: *Analiza wyników prac rekultywacyjnych prowadzonych w rejonie bazy paliw lotniska b. JAR w Szprotawie, zanieczyszczonych produktami naftowymi, metodą badań modelowych*. Wrocław, Arcadis Ekokonrem Sp. z o.o. [niepubl.].



- KUDŁACIK J., ZIELIŃSKI W., KUS S., 1998b: *Sprawozdanie z wyników badań wykonywanych w ramach monitoringu jakości wód podziemnych na terenie byłego lotniska JAR w Szprotawie*. Wrocław, Arcadis Ekokonrem Sp. z o.o. [niepubl.].
- KVAPIL J., MAREŠ S., 2003: *Cone penetration logging for the direct detection of LNAPLs contamination*. Near Surface Geophysics 1(4): 157—160.
- KVAPIL J., MAREŠ S., KNĚZ J., DOHNAL J., JÁNEŽ Z., ZIMA L., 2008: *Integrated geophysical and atmogeochemical survey applied to abandoned soviet military areas contaminated by LNAPL in the Czech Republic*. Environmental Semeiotics 1(2): 177—189.
- LABIENIEC P.A., DZOMBAK D.A., SIEGRIST R.L., 1996: *Soil Risk: Risk assessment model for organic contaminants in soil*. Journal of Environmental Engineering 122(5): 388—398.
- LAFLAMME R.E., HITES R.A., 1978: *The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments*. Geochimica et Cosmochimica Acta 42(3): 289—303.
- LEAHY J.G., COLWELL R.R., 1990: *Microbial degradation of hydrocarbons in the environment*. Microbiological Reviews 54(3): 305—315.
- LERCHE I., THOMSEN R.O., 1994: *Hydrodynamics of oil and gas*. New York, Plenum Press.
- LEVORSSEN A.I., 1972: *Geologia ropy naftowej i gazu ziemnego*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- LEWANDOWSKI J., HELIASZ Z., CHYBIORZ R., 2000: *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski, arkusz Lubowo*. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny.
- LIEN B.K., ENFIELD C.G., 1998: *Delineation of subsurface hydrocarbon contaminated distribution using a direct push resistivity method*. Journal Environmental and Engineering Geophysics 2(3): 173—179.
- LINES L.R., TREITEL S., 1984: Tutorial: *A review of least-squares inversion and its application to geophysical problems*. Geophysical Prospecting 32: 159—186.
- LITTLE J.C., DAISEY J.M., NAZAROFF W.W., 1992: *Transport of subsurface contaminants into buildings*. Environmental Science and Technology 26(11): 2058—2066.
- LOEHR R.C., WEBSTER M.T., SMITH J.R., 2000: *Fate of treated and weathered hydrocarbons in soil — long term changes*. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management 4: 53—59.
- LOKE M.H., 1999: *Electrical imaging surveys for environmental and engineering studies*. Dostępny w Internecie: [www.geometrics.com](http://www.geometrics.com).
- LOKE M.H., 2004: Tutorial: *2-D and 3-D electrical imaging surveys*. Dostępny w Internecie: [www.goelectrical.com](http://www.goelectrical.com).
- LOKE M.H., ACWORTH I., DAHLIN T., 2003: *A comparison of smooth and blocky inversion methods in 2D electrical imaging surveys*. Exploration Geophysics 34(3): 182—187.
- LOKE M.H., BARKER R.D., 1995: *Least-squares deconvolution of apparent resistivity pseudosections*. Geophysics 60(6): 1682—1690.
- LOKE M.H., BARKER R.D., 1996: *Rapid least-squares inversion of apparent resistivity pseudosections by a quasi-Newton method*. Geophysical Prospecting 44: 131—152.
- LOKE M.H., DAHLIN T., 1997: *A combined Gauss-Newton and quasi-Newton inversion method for the interpretation of apparent resistivity pseudosections*. In: Proceedings 3<sup>rd</sup> Meeting of Environmental and Engineering Geophysics, Aarhus: 139—141.
- LOKE M.H., DAHLIN T., 2002: *A comparison of the Gauss-Newton and quasi-Newton methods in resistivity imaging inversion*. Journal of Applied Geophysics 49: 149—162.
- LOKE M.H., LANE J.W., 2002: *The use of constraints in 2D and 3D resistivity modelling*. In: Proceedings 8<sup>th</sup> Meeting Environmental and Engineering Geophysics, Aveiro: 225—228.
- LOWRIE W., 2007: *Fundamentals of geophysics*. Cambridge, Cambridge University Press.
- LU Q., SATO M., 2005: *Application of electromagnetic exploration techniques to oil contaminated soil*. Butsuri-Tansa 58(5): 545—554.
- LUCIUS J.E., OLHOEFT G.R., 1990: *Properties and hazards of 108 selected substances*. U.S. Geological Survey, Open File Report.
- LUND N.C., GUDEHUS G., 1990: *Large scale sample test for a biological in situ remediation of soils polluted by hydrocarbons*. In: Contaminated Soil '90. Eds. F. ARENDT, M. HINSEVELD, W.J. VAN DEN BRINK. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers 1: 463—472.
- LUNDY D., GOGEL T., 1988: *Capabilities and limitations of wells for detecting and monitoring liquid phase hydrocarbons*. In: Proceedings 2<sup>nd</sup> National Outdoor Action Conference on Aquifer Restoration, Ground Water Monitoring and Geophysical Methods 1: 343—362.
- LYMAN W.J., REIDY P.J., LEVY B., 1992: *Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments*. Chelsea, C.K. Smoley Inc.
- ŁUKSA A., MENDRYCKA M., STAWARZ M., 2010: *Bioremediacja gleb zaolejonych z wykorzystaniem sorbentów*. Naf-ta-Gaz 9: 810—818.
- MACHI R., ABOUSSEoud M., CHAABANE T., 2001: *Konetics of biodegradation of petroleum by Pseudomonas sp.* In: Proceedings European Conference on Desalination and the Environment: Water Shortage, Lemesos, Cyprus.
- MACINNES S., ZONGE K.L., 1996: *Two-dimensional inversion of resistivity and IP data with topography*. Annual Northwest Mining Association Convnetion. Spokane, Washington.
- MADEJSKI C., MADEJSKA E., 1995: *Identyfikacja i wycena szkód ekologicznych na terenie byłego poligonu wojsk Federacji Rosyjskiej w Bornem Suliniowie (Poligon wojskowy „Borne Sulino”)*. Raport końcowy. Warszawa, Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, Przedsiębiorstwo Geologiczne Polgeol [niepubl.].
- MADZAK C., GAILLARDIN C., BECKERICH J.M., 2004: *Heterologous protein expression and secretion in the*

- non-conventional yeast Yarrowia lipolytica: a review.* Journal of Biotechnology 109: 63—81.
- MAKSIĄK S., MRÓZ W., NOSEK M., 1978: *Objaśnienia do mapy geologicznej Polski w skali 1 : 200 000, arkusz Szczecinek.* Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- MALICKA M., 1994: *Biotechnologiczne metody oczyszczania gleb skażonych związkami ropopochodnymi i innymi toksycznymi związkami organicznymi.* Gaz, Woda i Technika Sanitarna 2: 40—46.
- MALINA G., 1996: *Badanie sorpcji węglowodorów ropopochodnych w gruncie piaszczystym strefy aeracji. Stałe podziału dla liniowych izoterm i kinetyka sorpcji.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Kraków [CPPGSMiE PAN] 12(3): 507—531.
- MALINA G., 1997: *Migracja plamy zanieczyszczeń ropopochodnych w ośrodku porowym. W: Współczesne problemy hydrogeologii.* Red. J. GÓRSKI, E. LISZKOWSKA. T. 7. Krynica—Kraków: 291—295.
- MALINA G., 1998: *Wielofazowa migracja zanieczyszczeń ropopochodnych w strefie aeracji i saturacji.* Inżynieria i Ochrona Środowiska 1(1): 85—104.
- MALINA G., 1999: *Biowentylacja (SBV) strefy aeracji zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi.* Częstochowa, Wydawnictwa Politechniki Częstochowskiej.
- MALINA G., MALICKI W., SZCZEPAŃSKI A., 1993: *Zanieczyszczenia gruntów i wód podziemnych produktami naftowymi w Polsce.* Technika Poszukiwań Geologicznych, Geosynoptyka i Geotermia 4.
- MALINOWSKI J., red., 1991: *Budowa geologiczna Polski. T. 7: Hydrogeologia.* Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- MARCAK H., 2001: *Lokalizacja zanieczyszczeń gruntu materiałami ropopochodnymi przy użyciu metod geofizycznych.* W: Materiały Konferencji nt. Geofizyka w inżynierii i ochronie środowiska. Dębe, PIG i AGH: 177—190.
- MAREŠ S., DOHNAL J., JÁNĚ Z., KNĚŽ J., ZIMA L., 2000: *Possibilities of integrated geophysical techniques to detect LNAPL plumes in abandoned soviet military areas: case history from the cretaceous of Bohemia.* In: Proceedings 6<sup>th</sup> Meeting of the Environmental and Engineering Geophysics. EEGS European Section, Bochum: P-PD01.
- MAREŠ S., KVAPIL J., KNĚŽ J., DOHNAL J., JÁNĚ Z., BLAHA J., KOUKIL L., 2002: *Geophysical and atmogeochemical methods revealing old LNAPL contamination history of sandy aquifers.* In: Proceedings 8<sup>th</sup> Meeting of the Environmental & Engineering Geophysical EEGA, Europe Sec. Aveiro: 449—452.
- MARQUARDT D.W., 1963: *An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters.* Journal of the Society of Industrial and Applied Mathematics, 11: 431—441.
- MARQUARDT D.W., 1970: *Generalized inverse, ridge regression, biased linear estimation and nonlinear regression.* Technometrics 12: 591—613.
- MARTINHO E., ABREU M.M., PAMPULHA M.E., ALEGRIA F., OLIVEIRA A., ALMEIDA F., 2010: *An experimental study of the diesel biodegradation effects on soil biogeophysical parameters.* Water Air and Soil Pollution 206(1—4): 139—154.
- MARTINHO E., ALMEIDA F., SENOS MATIAS M.J., 2006: *An experimental study of organic pollutant effects on time domain induced polarization measurements.* Journal of Applied Geophysics 60(1): 27—40.
- MARTY J.C., SALIOT A., 1976: *Hydrocarbons (normal alkanes) in the surface microlayer of seawater.* Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts 23(9): 863—873.
- MAXWELL M., SCHMOK J., 1995: *Detection and mapping of an LNAPL plume using GPR: a case study.* In: Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems, SAGEEP, Orlando: 15—23.
- MAYER A.S., HASSANIZADEH S.M., ed., 2005: *Soil and groundwater contamination: nonaqueous phase liquids — principles and observations.* Water Resources Monograph 17. Washington, American Geophysical Union.
- MAZÁČ O., BENEŠ L., LANDA I., MAŠKOVÁ A., 1990: *Determination of the extent of oil contamination in groundwater by geoelectrical methods.* In: Geotechnical and Environmental Geophysics. Ed. S.H. WARD. Vol. 2. Society of Exploration Geophysicists: 107—112.
- MCCARTY P.L., ROBERTS P.V., REINHARD M., HOPKINS G., 1992: *Movement and transformations of halogenated aliphatic compounds in natural systems.* In: Fate of Pesticides and Chemicals in the Environment. Ed. J.L. SCHNOOR. New York, John Wiley and Sons: 191—209.
- McKENNA E.J., KALLIO R.E., 1965: *The biology of hydrocarbons.* Annual Review Microbiology 19: 183—208.
- McMAHON P.B., VROBLESKY D.A., BRADLEY P.M., CHAPPELLE F.H., GULLET C.D., 1995: *Evidence for enhanced mineral dissolution on organic acid-rich shallow ground water.* Ground Water 33(2): 207—216.
- McNEILL J.D., 1997: *The application of electromagnetic techniques to environmental geophysics surveys.* In: Ground Conductivity Meters for Environmental Site Evaluation. Mississauga, Ontario, Canada, Geonics Limited.
- MEDINA A., VASSILEVA M., CARAVACA F., ROLDÁN A., AZCÓN R., 2004: *Improvement of soil characteristics and growth of Dorycnium pentaphyllum by amendment with agrowastes and inoculation with AM fungi and/or the yeast Yarrowia lipolytica.* Chemosphere 56(5): 449—456.
- MEJU M.A., 1994: *Geophysical data analysis: understanding inverse problem theory and practice.* Society of Exploration Geophysicists.
- MENDECKI M., 2009: *Wykorzystanie metody IP do lokalizacji zanieczyszczeń ropopochodnych w Bornem Sulnowie* [Praca magisterska, Uniwersytet Śląski, WNoZ, niepubl.].
- MENKE W., 1989: *Geophysical Data Analysis: Discrete Inverse Theory.* Academic Press.

- MERCER J.W., COHEN R.M., 1990: *A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation*. Journal of Contaminant Hydrology 6(2): 107—163.
- MODIN I.N., SHEVNIN V.A., BOBACHEV A.A., BOLSHAKOV D.K., LEONOV D.A., VLADOV M.L., 1997: *Investigations of oil pollution with electrical prospecting methods*. In: Proceedings 3<sup>rd</sup> Meeting of the Environmental and Engineering Geophysical Society European Society, Aarhus: 267—270.
- MONIER-WILLIAMS M., 1995: *Properties of Light Non-aqueous Phase Liquids and Detection Using Commonly Applied Shallow Sensing Geophysical Techniques*. In: Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems, SAGEEP, Orlando: 1—13.
- MURRAY I.R., ALVAREZ C., GROOM R.W., 1999: *Modelling of complex electromagnetic targets using advanced non-linear approximator techniques*. Extended Abstract, 69<sup>th</sup> SEG Conference, Houston, Texas.
- NATURAL Attenuation for Groundwater Remediation, 2000, Washington, National Academy Press.
- NEWMARK R.L., DAILY W.D., KYLE K.R., RAMIREZ A.L., 1997: *Monitoring DNAPL pumping using integrated geophysical techniques*. Report. Technical Information Department, Lawrence Livermore National Laboratory University of California. Livermore, California 94551: 1—20.
- NIELSEN D.R., McLELLAN P.J., DAUGULIS A.J., 2006: *Direct estimation of the oxygen requirements of Achromobacter xylosoxidans for aerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons (BTEX) in a bioscrubber*. Biotechnology Letters 28(16): 1293—1298.
- NOWAK J., 2008: *Bioremediacja gleb z ropy i jej produktów*. Biotechnologia 1(80): 97—108.
- NYER E.K., 1993: *Practical techniques for groundwater and soil remediation*. Boca Raton, FL, London, Lewis Publishers.
- OLANCIUK-NEYMAN K., PREJZNER J., TOPOLNICKI M., 1994: *Chemiczna i bakteriologiczna ocena skażeń gruntów stacji przeładunku paliw produktami ropopochodnymi*. Biotechnologia 2(25): 50—59.
- OLDENBURG D., LI Y., 1994: *Inversion of Induced Polarization data*. Geophysics 59(9): 1327—1341.
- OLDENBURG D., LI Y., JONES F., 1998: *Tutorial: Inversion methodology*. The UBC-Geophysical Inversion Facility.
- OLHOEFT G.R., 1992: *Geophysical detection of hydrocarbon and organic chemical contamination*. In: Proceedings Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems, SAGEEP 1992, Oakbrook 5(1): 587—595.
- OSELLA A., DE LA VEGA M., LASCANO E., 2002: *Characterization of a plume due to a hydrocarbon spill using geoelectrical methods*. Journal of Environmental and Engineering Geophysics 7(2): 78—87.
- PANKOW J.F., CHERRY J.A., ed., 1996: *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater: history, behavior and remediation*. Rockwood, Ontario, Waterloo Educational Services Inc.
- PARKER R.L., 1994: *Geophysical Inverse Theory*. Princeton University Press.
- PAZDRO Z., 1977: *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- PINDER G.F., ABRIOLA L.M., 1986: *On the simulation of nonaqueous phase organic components in the subsurface*. Water Resources Research 22(9): 109—119.
- PLEWA M., PLEWA S., 1992: *Petrofizyka*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne.
- PLEWA S., 1972: *Elektryczne własności skał*. W: *Zarys geofizyki stosowanej*. Red. Z. FAJKLEWICZ. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne: 36—65.
- PLAŻA G.A., 2006: *Bioremediacja gruntów zanieczyszczonych związkami ropopochodnymi z terenu rafinerii metodą biopryzmy*. Wrocław, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej.
- POLLACK H.N., 2003: *Uncertain science... Uncertain world*. Cambridge, Cambridge University Press.
- PRESS W.H., TEUKOLSKY S.A., VETTERLING W.T., FLANNERY B.P., 1992: *Numerical Recipes in C*. 2<sup>nd</sup> edition. Cambridge, Cambridge University Press.
- PRZADO D., ROBAK M., STEININGER M., 2004: *Biodegradation of chloroorganic pesticides by Yarrowia lipolytica*. Chemistry for Agriculture 5: 326—331.
- RAATS P.A.C., 1984: *Tracing parcels of water and solutes in unsaturated zones*. In: *Pollutants in Porous Media: The unsaturated zone between soil surface and groundwater*. Eds. B. YARON, G. DAGAN, J. GOLDSCHMID. Berlin, Springer: 4—16.
- RAMIREZ A., DAILY W., LABRECQUE D., 1996: *Complex electrical resistance tomography of a subsurface PCE plume*. In: Proceedings Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems, SAGEEP, San Antonio 9(1): 753—762.
- RAPORT o stanie zanieczyszczenia gruntów i środowiska wodnego produktami ropopochodnymi na terenie JAR w Szprotawie, 1991, Ekologiczne Biuro Konsultacyjne NFOŚ [niepubl.].
- REDMAN J.D., DE RYCK S.M., ANNAN P., 1994: *Detection of LNAPL pools with GPR; Theoretical modelling and surveys of a controlled spill*. In: Proceedings Fifth International Conference on Ground Penetrating Radar (GPR), Kitchener: 1283—1294.
- REHM H.J., REIFF I., 1981: *Mechanisms and occurrence of microbial oxidation of long chain alkanes*. Advanced in Biochemical Engineering 19: 175—215.
- REINEKE W., 1998: *Development of hybrid strains for the mineralization of chloroaromatics by patchwork assembly*. Annual Review of Microbiology 52: 287—331.
- RISER-ROBERTS E., 1998: *Remediation of petroleum contaminated soils*. New York, Lewis Publishers.
- ROBAK M., 2002: *Studia nad wykorzystaniem octanu i wydzieleniem cytrynianu przez drożdże Yarrowia lipolytica* [Rozprawa habilitacyjna, Wrocław AR].



- ROBAK M., 2006: *Czy możliwa jest bioremediacja środowiska z udziałem drożdży Yarrowia lipolytica?* Ekonatura 3: 22—23.
- ROBAK M., RYMOWICZ W., FILIPKOWSKI P., 2007a: *Effect of sodium acetate on citric acid production from glucose by Yarrowia lipolytica*. EJPAU, Biotechnology 10(4): 22.
- ROBAK M., ŻOGAŁA B., RYMOWICZ W., WOJTATOWICZ M., 2006: *Sposób bioremediacji gruntu i prewencji rozprzestrzeniania się skażeń substancjami organicznymi*. Zgłoszenie patentowe nr P380007, Biuletyn Urzędu Patentowego nr 26/2006 z dnia 27.12.2006, A1 (21) 380007 (22) 2006 06 23 8(51) B09C 1/10.
- ROBAK M., ŻOGAŁA B., SEWERYN M., DUBIEL R., 2007b: *Geoelectrical monitoring of Yarrowia lipolytica soil bioremediation*. Abstracts, 1<sup>st</sup> International Conference “Eurobiotech” Biotechnology in Agriculture. Acta Biochimica Polonica 54(1) supplement: P4.1.4.
- ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dziennik Ustaw nr 165, poz. 1359.
- RUBIN H., NARKIS N., CARBERRY J., ed., 1998: *Soil and aquifer pollution. Non-aqueous phase liquids — contamination and reclamation*. Berlin—Heidelberg—New York, Springer Verlag.
- RUDZKI M., 2002: *Zastosowanie metody tomografii do wykrywania podziemnych obiektów antropogenicznych*. Publications of the Institute of Geophysics Polish Academy of Sciences, M-27(352): 195—207.
- RUSIN-ŻOGAŁA M., 2006: *Zmiany przewodności elektrycznej gruntu wywołane zanieczyszczeniami ropopochodnymi na terenie byłej bazy wojskowej „Borne Sulino”*. [Praca doktorska, Uniwersytet Śląski, WNoZ, niepubl.].
- RYCHLICKI S., SOLECKI T., STOPA J., TWARDOWSKI K., 2001: *Wykorzystanie metody atmogeochemicznej do lokalizacji zanieczyszczeń gruntów węglowodorami*. Sprawozdania z posiedzeń Komisji Naukowych PAN Oddział w Krakowie 44(1): 220—223.
- RYNCARZ T., 1993: *Zarys fizyki górotworu*. Katowice, Śląskie Wydawnictwo Techniczne.
- RYWIŃSKA A., RYMOWICZ W., 2009: *Citric acid production from glycerol by Yarrowia Lipolytica Wratislavia 1.31*. In: *Microbial Conversions of Raw Glycerol*. Ed. G. AGGELIS. Nova Science Publishers, Inc.
- SALMINEN J.M., TUOMI P.M., SUORTI A.M., JØRGENSEN K.S., 2004: *Potential for aerobic and anaerobic biodegradation of petroleum hydrocarbons in boreal subsurface*. Biodegradation 15(1): 29—39.
- SANTOS F.A.M., MATIAS H.C., GONCALVES R., 2001: *The use of EM34-3 surveys in cave detection*. European Journal of Environmental and Engineering Geophysics 6: 153—166.
- SASAKI Y., 1994: *3-D resistivity inversion using the finite-element method*. Geophysics 59: 1839—1848.
- SAUCK W.A., 1998: *A conceptual model for the geoelectrical response of LNAPL plumes in granular sediments*. In: *Proceedings 11<sup>th</sup> Environmental and Engineering Geophysical Society (EEGS). Annual Meeting*, SAGEEP, Chicago: 805—817.
- SAUCK W.A., 2000: *A model for the resistivity structure of LNAPL plumes and their environs in sandy sediments*. Journal of Applied Geophysics 44(2—3): 151—165.
- SAUCK W.A., ATEKWANA E.A., NASH M.S., 1998: *High electrical conductivities associated with an LNAPL plume imaged by integrated geophysical techniques*. Journal of Environmental and Engineering Geophysics 2(3): 203—212.
- SAUCK W.A., MCNEIL J., 1994: *Some problems associated with GPR detection of hydrocarbon plumes*. Abstracts for poster papers, 5<sup>th</sup> International Conference on Ground Penetrating Radar (GPR 1994), Kitchener: 34.
- SCHNEIDER G.W., DE RYCK S.M., FERRE P.A., 1993: *The application of automated high resolution DC resistivity in monitoring hydrogeological field experiments*. In: *Proceedings Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental Problems*, SAGEEP, San Diego: 145—162.
- SCHNEIDER G.W., GREENHOUSE J.P., 1992: *Geophysical detection of perchloroethylene in a sandy aquifer using resistivity and nuclear logging techniques*. In: *Proceedings of the Symposium on the Application of Geophysics to Engineering and Environmental*, SAGEEP 1992, Oakbrook 5(1): 619—628.
- SCHÖN J.H., 1996: *Physical properties of rocks: fundamentals and principles of petrophysics*. New York, Pergamon — Elsevier Science Inc.
- SCHÜTH F., SING K.S.W., WEITKAMP J., ed., 2002: *Handbook of porous solids*. Weinheim, Wiley-VCH, 4.
- SCHWILLE F., 1984: *Migration of organic fluids immiscible with water in the unsaturated zone*. In: *Pollutants in Porous Media: The Unsaturated Zone between Soil Surface and Groundwater*. Eds. B. YARON, G. DAGAN, J. GOLDSCHMID. Berlin, Springer-Verlag: 3: 27—48.
- SELLEY R.C., 1998: *Elements of Petroleum Geology*. San Diego, Academic Press.
- SHARMA P.V., 1997: *An introduction to applied and environmental geophysics*. Cambridge, Cambridge University Press.
- SHEU E.Y., MULLINGS O.C., 1995: *Asphaltenes: fundamentals and applications*. New York, Plenum Press.
- SHEVNIN V., DELGADO-RODRÍGUEZ O., MOUSATOV A., NAKAMURA-LABASTIDA E., MEJÍA-AGUILAR A., 2003: *Oil pollution detection using resistivity sounding*. Geofísica Internacional 42(4): 613—622.
- SIKKEMA J., DE BONT J.A., POOLMAN B., 1995: *Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons*. Microbiological Reviews 59(2): 201—222.
- SIUTA J., 2000: *Podstawy biodegradacji ropopochodnych składników w glebach i w odpadach*. Inżynieria Ekologiczna 2: 23—34.

- SLATER L.D., LESMES D., 2002: *IP interpretation in environmental investigations*. Geophysics 67(1): 77—88.
- SLOB E., BLOEM E., BREUKELLEN B., GROEN K., 2002: *Two and three — dimensional resistivity surveys in a land-fill leachate investigation*. In: Proceedings 8<sup>th</sup> Meeting of the Environmental and Engineering Geophysical, EEGS European Sec., Aveiro: 195—198.
- SMITH J.E., GILLHAM R.W., 1994: *The effect of concentration-dependent surface tension on the flow of water and transport of dissolved organic compounds: a pressure head-based formulation and numerical model*. Water Resources Research 30(2): 343—354.
- SOLECKI T., MACUDA J., 2004: *Metody wykrywania i identyfikacji substancji ropopochodnych w środowisku gruntowo-wodnym*. Wiertnictwo Nafta Gaz 21(1): 325—332.
- SOŁTYSIK J., RYBKA A., 1993: *Raport o zanieczyszczeniach gruntu i wód podziemnych produktami ropopochodnymi i innymi substancjami chemicznymi na obiekcie opuszczonym przez wojska Federacji Rosyjskiej Borne Sulino*. Wojskowa Akademia Techniczna, Exbud-22 Hydrogeotechnika. Warszawa—Kielce [niepubl.].
- SPEIGHT J.G., 1991: *The chemistry and technology of petroleum*. New York, Marcel Dekker, Inc.
- STAMBAUCH R.L., 1997: *Viscosity index improvers and thickeners*. In: *Chemistry and Technology of Lubricants*. London, BA & P: 145—180.
- STANIK W., ZIEMIŃSKI L., 1992: *Wyniki badań skuteczności działania detergentów do paliw silnikowych*. Nafta-Gaz 48: 304—309.
- STRACK O.D.L., 1989: *Groundwater mechanics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- STROM L., OWEN A.G., GODBOLD D.L., JONES D.L., 2005: *Organic acid behaviour in a calcareous soil implications for rhizosphere nutrient cycling*. Soil Biology and Biochemistry 37(11): 2046—2054.
- SURYGAŁA J., 2000: *Zanieczyszczenia naftowe w gruncie*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- SURYGAŁA J., red., 2001: *Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze*. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- SZTOMPKA E., 1999: *Biodegradacja oleju napędowego w gruncie*. W: Materiały IV Ogólnopolskiego Sympozjum Naukowo-Technicznego I Krajowego Kongresu Biotechnologii nt. *Biotechnologia środowiskowa*. Wrocław.
- ŚWIERKOT H., 1996: *Detergenty i dyspersatory*. Paliwa Oleje i Smary w Eksploatacji 25: 8—12.
- TAKITA E., KOYAMA H., HARA T., 1999: *Organic acid metabolism in aluminium-phosphate utilizing cells of carrot (Daucus carota L.)*. Plant and Cell Physiology 40(5): 489—495.
- TELFORD W.M., GELDART L.P., SHERIFF R.E., 2004: *Applied geophysics*. Second edition. New York—Port Chester—Melbourne—Sydney, Cambridge University Press.
- THIEL K., 1980: *Mechanika skał w inżynierii wodnej*. Warszawa, Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- THIEM A., SCHMIDT K.R., 2007: *Methods to evaluate biodegradation at contaminated sites*. In: *Environmental Geology Handbook of Field Methods and Case Studies*. Eds. K. KNÖDEL, G. LANGE, H.-J. VOIGHT. Berlin—Heidelberg—New York, Springer: 876—940.
- THORN K.A., AIKEN G.R., 1998: *Biodegradation of crude oil into nonvolatile organic acids in a contaminated aquifer near Bemidji, Minnesota*. Organic Geochemistry 29(4): 909—931.
- TIMMIS K.N., PIEPER D.H., 1999: *Bacteria designed for bioremediation*. Trends in Biotechnology 17(5): 200—204.
- TWARDOWSKI K., 2006: *Wybrane właściwości fizyczne gruntów zanieczyszczonych węglowodorami w aspekcie ich remediacji*. W: *Metody usuwania zanieczyszczeń węglowodorowych ze środowiska gruntowo-wodnego*. Red. S. RYCHLICKI. Kraków, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne: 9—31.
- URBAN C., DEBSDHÜTZ W., KULENKAMPFF J., YARAMANCHI U., 1994: *Der einfluß von kontamination auf gesteins-eigenschaften*. Paper presented on Colloquium: *Gesteinsmodelle-Petrophysik und Umwelt*. Leipzig-TU Braunschweig, Bucha Universität.
- VANHALA H., 1997a: *Mapping oil — contaminated sand and till with the spectral induced polarization (SIP) method*. Geophysical Prospecting 45(2): 303—326.
- VANHALA H., 1997b: *Laboratory and field results of the use of spectral induced polarization (SIP) method for detecting organic and inorganic contaminants*. In: Proceedings 3<sup>rd</sup> Meeting of the Environmental and Engineering Geophysics, EEGS European Section, Aarhus: 37—40.
- VANHALA H., SOININEN H., KUKKONEN I., 1992: *Detecting organic chemical contaminants by spectral-induced polarization in glacial till environment*. Geophysics 57(8): 1014—1017.
- VASSILEV N., VASSILEVA M., AZCON R., MADINA A., 2001a: *Application of free and Ca-alginate-entrapped Glomus deserticola and Yarrowia lipolytica in soil-plant system*. Journal of Biotechnology 91: 237—242.
- VASSILEV N., VASSILEVA M., AZCON R., MADINA A., 2001b: *Interactions of an arbuscular mycorrhizal fungus with free or co-encapsulated cells of Rhizobium trifoli and Yarrowia lipolytica inoculated into soil-plant system*. Biotechnology Letters 23: 149—151.
- VEDANTI N., SRIVASTAVA R.P., SAGODE J., DIMRI V.P., 2005: *An efficient 1D OCCAM'S inversion algorithm using analytically computed first- and second-order derivatives for DC resistivity soundings*. Computers & Geosciences 31: 319—328.
- VIDALI M., 2001: *Bioremediation. An overview*. Pure and Applied Chemistry 73(7): 1163—1172.
- WASILEWSKA A., 2005: *Wykorzystanie dwuwymiarowego inwersyjnego obrazowania oporności oraz potencjałów wzbudzonych do rozpoznania skażeń na terenie byłej*

- bazy paliwowej „A” — Borne Sulinowo [Praca magisterska, Uniwersytet Śląski WNoZ, niepubl.].
- WENGER L.M., DAVIS C.L., ISAKSEN G.H., 2002: *Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality*. Society of Petroleum Engineers Reservoir and Evaluation Engineering 5: 375—383.
- WERKEMA D.D., ATEKWANA E.A., ENDRES A.L., SAUCK W.A., CASSIDY D.P., 2003: *Investigating the geoelectrical response of hydrocarbon contamination undergoing biodegradation*. Geophysical Research Letters 30(12): 1647—1653.
- WIENBERG R., 1988: *Assessment of mobility and transport of organic contaminants through mineralic containment materials*. In: *Contaminated Soil '88*. Eds. K. WOLF, W.J. VAN DEN BRINK, F.J. COLON. Kluwer Academic Publishers: 625—629.
- WILSON J.L., CONRAD S.H., HAGAN E., MASON W.R., PEPLINSKI W., 1988: *The pore level spatial distribution and saturation of organic liquids in porous media*. In: *Proceedings, Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Detection and Restoration*, Houston, Texas: 107—133.
- WITTICH R.M., WILKES H., SINNEWELL V., FRANCKE W., FORTNAGELL P., 1992: *Metabolism of dibenzo-p-dioxin by *Sphingomonas* sp. strain RW1*. Applied and Environmental Microbiology 58(3): 1005—1010.
- WOJTATOWICZ M., RYMOWICZ W., KAUTOLA H., 1991: *Comparison of Different Strains of the Yeast *Yarrowia lipolytica* for Citric Acid Production from Glucose*. Applied Biochemistry and Biotechnology 31(2): 165—174.
- WOLICKA D., SUSZEK A., 2008: *Bioremediacja terenów skażonych monopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi 24 (2/3): 59—65.
- YANG C.H., YU C.Y., SU S.W., 2007: *High resistivities associated with a newly formed LNAPL plume imaged by geoelectric techniques — A case study*. Journal of the Chinese Institute of Engineering 30(1): 53—62.
- YEN T.F., CHILINGARIAN G.V., ed., 1994: *Asphaltenes and asphalts, I*. Developments in Petroleum Science 40. Amsterdam, Elsevier Science B.V.
- YOSHIDA M., HASHIMOTO K., 1986: *Assessment of the pathogenicity of Yeasts used in the production of single cell protein*. Agricultural and Biological Chemistry 50(8): 2117—2118.
- ZAŁEWSKI L., GAWLICZEK A., 1999: *Ocena efektu ekologicznego z prac wykonanych w okresie od 1997 do marca 1999 r. w ramach zadania: Realizacja szczyrpywania paliwa z gruntu oraz zahamowanie migracji zanieczyszczeń na terenie byłego lotniska JAR w Szprotawie — Etap II*. Wrocław, Przedsiębiorstwo Projektowo-Wdrożeniowe „Czyste Powietrze” Sp. z o.o. [niepubl.].
- ZAMORSKA J., PAPCIAK D., 2004: *Usuwanie związków ropopochodnych z gruntu — mikroorganizmy i warunki prowadzenia procesu*. Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska 218 (38), 159—169.
- ZHANG Y., MILLER R.M., 1992: *Enhanced octadecane dispersion and biodegradation by a *Pseudomonas* Rhamnolipid Surfactant (Biosurfactant)*. Applied and Environmental Microbiology 58 (10): 3276—3282.
- ZHDANOV M.S., 2002: *Geophysical inverse theory and regularization problems. Methods in geochemistry and geophysics*. Amsterdam, Elsevier Science.
- ZIENKIEWICZ O.C., 1972: *Metoda elementów skończonych*. Warszawa, Arkady.
- ZUBEREK W.M., 2010: *O niepewności w geofizyce*. W: *Geofizyka w Górnictwie i Geologii*. Tom poświęcony Jubileuszowi Profesora Wacława M. Zuberka. WNoZ, GIG, IG PAN, PTPNoZ: 54—63.
- ZUBEREK W.M., ŻOGAŁA B., PIERWOŁA J., 1999: *Application of geoelectrical methods to the detection of polluted soils at shallow depth*. In: *Proceedings 5<sup>th</sup> Meeting of the Environmental and Engineering Geophysical Society European Society*, Budapest: DeP7.
- ZUBEREK W.M., ŻOGAŁA B., RUSIN M., PIERWOŁA J., 2002: *Badania geoelektryczne i magnetyczne na obszarach zdegradowanych działalnością wojskową*. Publications of Institute of Geophysics Polish Academy of Sciences, M-27(352): 209—222.
- ŻOGAŁA B., DUBIEL R., LEWANDOWSKI J., ZUBEREK W.M., GAŚKA G., 2008b: *Application of resistivity imaging method for investigation of geologic structure of Pleistocene sediments*. Acta Geodynamica et Geomaterialia 5(2): 177—183.
- ŻOGAŁA B., DUBIEL R., ROBĄK M., ZUBEREK W.M., WZIENTEK K., 2008a: *Observations of the bioremediation of oil contaminated soils — application of EM and resistivity imaging methods*. In: *Proceedings 14<sup>th</sup> European Meeting of Environmental and Engineering Geophysics*, Kraków: B04.
- ŻOGAŁA B., DUBIEL R., ZUBEREK W.M., RUSIN-ŻOGAŁA M., STEININGER M., 2009a: *Geoelectrical investigation of oil contaminated soils in former underground fuel base: Borne Sulinowo, NW Poland*. Environmental Geology 58: 1—9.
- ŻOGAŁA B., DUBIEL R., ZUBEREK W.M., WZIENTEK K., RUSIN-ŻOGAŁA M., 2005b: *Geoelectrical monitoring of the bioremediation of hydrocarbons contaminated soils*. In: *Proceedings of the 11<sup>th</sup> Meeting Environmental and Engineering Geophysics*, Palermo: P-005.
- ŻOGAŁA B., MENDECKI M., PIERWOŁA J., ZUBEREK W.M., 2009c: *Próba wykorzystania metody potencjałów wzbudzonych do wykrywania zanieczyszczeń węglowodorami na obszarze postglacjalnym*. Kwartalnik AGH, Geologia 35(2/1): 479—487.
- ŻOGAŁA B., MENDECKI M.J., ZUBEREK W.M., ROBĄK M., 2012: *Application of self potential method in the area contaminated with oil derivatives*. Acta Geodynamica et Geomaterialia 9, 2(166): 179—189.
- ŻOGAŁA B., PIERWOŁA J., JOCHYMCZYK K., 2000: *Effect of oil derivatives on electrical properties of soils*. In: *Proceedings 6<sup>th</sup> Meeting of the Environmental and Engineering Geophysics, EEGS European Section*, Bochum: P-EL07.



- ŻOGAŁA B., ROBAK M., DUBIEL R., ZUBEREK W.M., STEININGER M., WZIENTEK K., 2009b: *Geoelectrical methods for detection of oil contaminations in soils and bioremediation process monitoring*. In: Proceedings 22<sup>nd</sup> Environmental and Engineering Geophysical Society (EEGS). Annual Meeting, SAGEEP, Fort Worth: 348—362.
- ŻOGAŁA B., ROBAK M., RYMOWICZ W., WZIENTEK K., RUSIN M., MARUSZCZAK J., 2005a: *Geoelectrical observation of Yarrowia lipolytica bioremediation of petrol contaminated soil*. Polish Journal of Environmental Studies 14(5): 665—669.
- ŻOGAŁA B., ZUBEREK W.M., RUSIN M., WZIENTEK K., 2001: *Application of geophysical methods in estimation of natural environment conditions*. Scientific Papers of the Silesian University of Technology, series Mining (248): 229—234 (In Polish).
- ŻOGAŁA B., ZUBEREK W.M., WZIENTEK K., RUSIN M., 2003: *Application of geoelectrical methods to the location of hydrocarbon contaminations at the former military range*. In: Proceedings of the 9<sup>th</sup> Meeting Environmental and Engineering Geophysics, Praga: P-028.
- Źródła internetowe**  
<http://www.geoelectrical.com>  
<http://www.psh.gov.pl>  
<http://mapa.targeo.pl/BorneSulinowo>  
<http://mapa.targeo.pl/szprotawa>



## Słownik ważniejszych pojęć

**Adsorpcja** — podstawowy proces fizykochemiczny zachodzący powszechnie w wodach podziemnych i powierzchniowych, decydujący o ich składzie chemicznym. Polega na gromadzeniu się na powierzchni minerałów lub cząstek koloidalnych (adsorbentów) substancji rozpuszczonych w wodzie (adsorbatów). Jego przebieg uzależniony jest głównie od stężenia i energii cząsteczek adsorbentu, właściwości i rozdrobnienia adsorbenta oraz warunków środowiskowych. Jeśli siły wiążące cząsteczki adsorbentu i adsorbenta są siłami van der Waalsa, to występuje adsorpcja fizyczna, jeśli zaś występują powierzchniowe połączenia chemiczne, to proces ma charakter adsorpcji chemicznej (DOWGIAŁŁO i in., 2002).

**Biomarkery** — związki organiczne, które zachowały szkielet węglowy swego biologicznego prekursora, a zatem mogą być prześledzone wstecz, aż do żywych organizmów. Cechują się wysoką różnorodnością w przestrzennym ułożeniu atomów i grup atomów w swych cząsteczkach. Często są bezpośrednio połączone ze specyficzną grupą roślin, zwierząt lub bakterii, z których powstały.

**Bioremediacja** — procesy usuwania skażeń, w tym ropopochodnych, ze środowiska naturalnego lub ograniczanie ich toksyczności metodami biologicznymi.

**BTEX** — frakcja węglowodorowa obejmująca benzen i jego pochodne — toluen, etylobenzen i ksylen. Ilościowa zawartość wymienionych węglowodorów jest następująca: Benzen > Toluen > Etylobenzen > Ksylen.

**DNAPL** (ang. *Dense Non-Aqueous Phase Liquid*) — substancje ropopochodne o gęstości większej od gęstości wody. Pod wpływem siły grawitacji migrują pionowo przez strefę aeracji, wzniosu kapilarnego i saturacji, aż do spągowych partii warstwy wodonośnej. Tworzą tam nieprzepuszczalną warstwę produktu. Migracja pozioma jest bardzo ograniczona i odbywa się głównie przez rozpuszczanie i transport dyspersyjny.

**Inwersja w geofizyce** — próba dopasowania obliczonej odpowiedzi teoretycznego modelu ośrodka do skończonego zestawu danych pomiarowych. Głównym celem inwersji jest znalezienie modelu możliwie najbardziej

zbliżonego do rzeczywistości, którego odpowiedź pasuje do danych pomiarowych.

**JAR** — Jednostki Armii Radzieckiej. Dotyczy to obszarów Polski, na których jednostki te stacjonowały.

**LNAPL** (ang. *Light Non-Aqueous Phase Liquid*) — substancje ropopochodne o gęstości mniejszej od gęstości wody. Podlegają migracji pionowej i poziomej. Na powierzchni wody podziemnej tworzą pływającą warstwę produktu, który może wraz z nią migrować na znaczne odległości.

**Metoda obrazowania oporności** (ang. *Resistivity Imaging*) — metoda pomiarów elektrooporowych 2D. Łączy w sobie klasyczne metody pomiarów elektrooporowych, tj. sondowania oporu i profilowania oporu.

**Migracja zanieczyszczeń węglowodorowych** — proces przemieszczania się zanieczyszczeń pod wpływem: siły grawitacji, gradientu ciśnienia, sił kapilarnych, adsorpcji, dyspersji hydrodynamicznej, dyfuzji, prężności par i przewodnictwa hydraulicznego. Może zachodzić przez:

- pionowe przesączanie przez strefę aeracji, w tym wzniosu kapilarnego;
- przesiąkanie przez strefę saturacji;
- poziome rozprzestrzenianie się na powierzchni zwierciadła wody podziemnej;
- dyfuzję lub w postaci fazy rozpuszczonej w warstwie wodonośnej.

**NAPL** (ang. *Non-Aqueous Phase Liquid*) — produkty ropopochodne czyste chemicznie (jednorodne) lub będące mieszaninami różnych węglowodorów o różnych właściwościach chemicznych i fizycznych, ale zawsze o bardzo niewielkiej rozpuszczalności w wodzie.

**Oporność (elektryczny opór właściwy)** — oporność elektryczna ośrodka jednorodnego, izotropowego o stałym jednostkowym przekroju i jednostkowej długości. Jednostką w układzie SI jest omometr [ $\Omega$ m].

**Oporność pozorna** — średnia oporność elektryczna niejednorodnego ośrodka geologicznego, będąca wypadkową oporności różnych warstw skalnych. Jednostką w układzie SI jest omometr [ $\Omega$ m].

**Opór elektryczny** — wielkość opisująca przepływ prądu elektrycznego przez dane ciało lub substancję. Zgodnie z prawem Ohma, jest to stosunek różnicy potencjałów do natężenia prądu elektrycznego. Jednostką w układzie SI jest  $\Omega$ .

**Pole elektromagnetyczne** — układ dwóch pól: pola elektrycznego i pola magnetycznego. Te dwa pola są wzajemnie powiązane, a ich relacje opisują równania Maxwella. W każdym punkcie pola elektromagnetycznego określone są wektory: natężenia pola elektrycznego i indukcji elektrycznej oraz pola magnetycznego i indukcji magnetycznej. Pole elektromagnetyczne charakteryzuje się ciągłością rozkładu w przestrzeni, zdolnością rozchodzenia się w próżni i oddziaływaniem siłą na cząsteczki materii naładowanych ładunkiem elektrycznym. Każde zaburzenie tego pola rozchodzi się w przestrzeni w postaci fali elektromagnetycznej.

**Produkty ropopochodne** — mieszanina kilkuset związków chemicznych powstałych w wyniku rafinacji ropy naftowej. Dodatkowo obecne są w nich substancje uszlachetniające, tzw. polepszacze techniczno-eksploatacyjne. Różnią się właściwościami fizycznymi i chemicznymi, a także: toksycznością, obecnością i zawartością dodatków uszlachetniających oraz oddziaływaniem na środowisko.

**Profilowanie oporności** — klasyczna metoda pomiarów elektrooporowych. Pomiary realizuje się, przemieszczając ze stałym krokiem wzdłuż wytyczonego profilu niezmiennego układu pomiarowego. Metoda pozwala na poziome śledzenie zmian oporności pozornej wzdłuż badanego profilu.

**Ropa naftowa** — naturalna mieszanina węglowodorów, głównie ciekłych, w której mogą występować także rozpuszczone fazy stałe i gazowe. Związki węglowodorowe stanowią ok. 98% jej składu, który jest ilościowo zmienny i zależy od miejsca występowania.

**Sondowanie oporności** — klasyczna metoda pomiarów elektrooporowych. Pomiary realizuje się, zmieniając rozstaw elektrod prądowych w układach niedipolowych lub odległości między środkami dipoli w układach dipolowych. Metoda pozwala na rozpoznanie następstwa warstw oraz ich miąższości w przekroju pionowym, pod ustalonym punktem na powierzchni terenu.

**Sorpcja** — ogólna nazwa grupy podstawowych procesów hydrogeochemicznych zachodzących powszechnie w wodach naturalnych, w tym podziemnych. Polegają one na gromadzeniu na powierzchni sorbentów (wystę-

pujących w fazie stałej lub koloidalnej) cząsteczek sorbatów substancji rozpuszczonych oraz na uwalnianiu uprzednio zasorbowanych cząsteczek (DOWGIAŁŁO i in., 2002).

**Strefa aeracji** — obszar zawarty między powierzchnią ziemi a swobodnym zwierciadłem wód podziemnych. W strefie tej pustki skalne wypełnione są powietrzem i wodą. Woda może występować tu w postaci pary wodnej, wody związanej — higroskopijna i błonkowa, oraz wolnej — zawieszona i wsiąkowa (DOWGIAŁŁO i in., 2002).

**Strefa saturacji** — strefa występowania skał, w których wolne przestrzenie (pory, szczeliny, próżnie krasowe) wypełnione są całkowicie wodą. Górna powierzchnia tej strefy — zwierciadło wód podziemnych, graniczy ze strefą aeracji (DOWGIAŁŁO i in., 2002).

**Warstwa wodonośna** — strefa utworów przepuszczalnych nasyconych wodą, o znacznym rozprzestrzenieniu i o określonej miąższości. Od góry może być ograniczona nieprzepuszczalnym stropem (wody podziemne naporowe) lub zwierciadłem wód podziemnych (wody podziemne swobodne), a od dołu — nieprzepuszczalnym spągami (DOWGIAŁŁO i in., 2002).

**Węglowodory** — związki organiczne zawierające w swej strukturze tylko atomy węgla i wodoru. Różnią się budową szkieletu węglowego, który może być w formie łańcuchowej lub pierścieniowej. Ich głównym i naturalnym źródłem jest ropa naftowa.

**WWA** — wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Węglowodory aromatyczne, które zawierają w swej cząsteczce od dwóch do kilkunastu pierścieni aromatycznych bez podstawników.

**Zadanie odwrotne** — inwersyjne — obliczenie za pomocą metod numerycznych, na podstawie danych pomiarowych opisujących daną wielkość fizyczną, parametrów modelu, którego odpowiedź odtwarzała by w sposób zadowalający nasze obserwacje.

**Zadanie proste** — obliczenie odpowiedzi teoretycznego modelu ośrodka na zadany sygnał — pobudzenie.

Rozwiązanie zadania prostego w inwersji 1D pozwala prognozować (obliczać) teoretyczne dane tylko wzdłuż osi głębokości  $z$  (model warstwowy).

Rozwiązanie zadania prostego w inwersji 2D umożliwia prognozowanie (obliczanie) teoretycznych danych właściwości wzdłuż osi  $x$  (linia pomiarowa) w funkcji głębokości  $z$ . Jednocześnie zakłada się, że wzdłuż osi  $y$  właściwości są stałe.

## Geoelectrical methods in the research of soils contaminated with petroleum products

### Summary

Particular hazards to the environment are caused by hydrocarbon products introduced as a result of industrial and military activity. It leads to contamination of shallow sub-surface layers, as well as groundwater.

The presence of hydrocarbon pollutants in the geological environment causes changes in its many physical properties (e.g. electrical conductivity and resistivity). This results in the anomalies observed. However, hydrocarbons, despite being excellent insulators, can generate both anomalies of low conductivity (i.e. high resistivity), high conductivity, or do not cause any changes in values of the parameter measured. Changes in its values in short time intervals can be irregular and fall into the measurement error range. Simultaneously, these values can gradually decrease over the time, which is associated with the loss of contamination weight and gradual remediation of the environment due to natural biological processes.

The monograph presents the possibility of applying geoelectrical methods — conductometric in frequency domain and resistivity imaging — to identify petroleum contaminations and to monitor the process of their bioremediation by *Yarrowia lipolytica* yeast. The applied research methodology allowed also to trace models of contamination evolution. The results of field measurements were interpreted by the inversion method of resistivity imaging, 1D with the conductometric one, and 2D taking the topography into account. In the final interpretation, the laboratory tests (determination of hydrocarbons and metals contents, determination of mineral composition, indication of electrical resistivity as a function of humidity, indication of electrical conductivity as a function of the concentration of citric acid) are included.

The study was carried out in two areas of former military fuel bases JAR in the Borne Sulnowo and Szprotawa sites, differing in geological structure and vegetation. Both centers are sandy, the first one shows high resistivity whereas the second one — low resistivity.

The complex field and laboratory studies were performed under conditions of high-resistivity environment.

First of all, the possibility to use both methods for the identification of perennial petroleum contamination was re-

cognized with an assessment of their quality by the correlation with historical data and results of laboratory research. Next, the methods were applied to identify the fresh contamination and to control their dispersion in geological complex, together with laboratory tests and the atmogeochemical method.

In the following research, the process of supported bioremediation was monitored at two contamination sites: the historical and fresh controlled ones. The influence of atmospheric conditions on values of the parameters measured was estimated, as well as their changes in time. Using laboratory and atmogeochemical research, bioremediation rate has been assessed, whereas basing on resistivity cross-sections, the percentage loss of the contaminants has been calculated.

Under conditions of the low-resistivity environment such as the area of former JAR fuel storage in Szprotawa, the research was carried out to the limited extend, along only one profile running from the contaminated site to the clean one. It enabled to trace evolution of contamination from:

clean environment → contamination → high-resistivity  
model → low-resistivity → clean environment

Application of geoelectrical methods enabled to investigate qualitatively petroleum contamination sites. It also enabled to estimate their spatial distribution, whereas parameters measured *in situ* correlated well with the results of laboratory tests.

It has been shown that, depend on the occurrence of organic acids or their absence in the geological environment, the contaminated sites can generate anomalies of low conductivity or high conductivity. The presence of organic acids depends on the geological structure and hydrogeological and environmental conditions. In the high-resistivity environment natural bioremediation is hindered and occurs slowly. Thus production of organic acids is limited. In the low-resistivity environment microorganisms populations are various and numerous, thus natural bioremediation occurs rapidly. As a result, a low-resistivity model of con-

tamination is generated over the contaminated site just after its contamination.

It has been shown that immediately after contamination of the sandy environment, there is a distinctive increase in

electrical resistivity, which is related to high resistivity of hydrocarbons. Moreover, the progression of bioremediation with *Yarrowia lipolytica* yeast can be effectively and continuously monitored by modern geoelectrical methods.



Богдан Жогала

## Геоэлектрические методы в исследования почв, загрязненных нефтепроизводными веществами

### Резюме

Особую опасность для естественной среды представляют попадающие в нее углеводородные продукты, что может произойти в результате как хозяйственной, так и военной деятельности. В таком случае происходит загрязнение неглубоких приповерхностных слоев, в том числе подземных вод.

Наличие углеводородных загрязнений в геологической среде приводит к изменениям ее физических особенностей, в частности, электропроводимости и сопротивления. Вследствие этого наблюдаются физические аномалии. Однако углеводородные продукты, несмотря на то, что являются прекрасными изоляторами, могут вызывать аномалии низкой проводимости (высокого сопротивления), высокой проводимости или не вызывают никаких изменений измеряемого параметра. Модификации измеряемых параметров на протяжении небольших временных интервалов могут быть нерегулярными, также могут находиться в пределах ошибки измерения. Вместе с тем с течением времени они последовательно уменьшаются, что связано с потерей массы загрязнения и постепенным возвращением среды в первичное состояние благодаря естественным биологическим процессам.

В монографии рассматриваются возможности использования геоэлектрических методов — кондуктометрического в домене частоты и представления сопротивления для идентификации нефтепроизводных загрязнений, а также мониторинга процесса их биоремедиации дрожжами *Yarrowia lipolytica*. Используемая методика дополнительно позволила проследить модели эволюции загрязнений. Результаты полевых измерений интерпретировались методом инверсии, 1D — методом ондуктометрии и 2D с учетом топографии — представления сопротивления. В конечной интерпретации во внимание были приняты лабораторные исследования, которые охватывали: обозначение содержания углеводородов, металлических элементов и минерального состава, а также определения электрического сопротивления как функции влажности

и электропроводимости как функции концентрации лимонной кислоты.

Исследования проводились на двух территориях несуществующих уже военных топливных баз подразделений Советской Армии в Борном Сулинове и Шпротаве, различающихся геологическим строением и растительным покровом. Это песчаные области, одна из которых отличается низким сопротивлением, а вторая — высоким.

Комплексные полевые и лабораторные исследования были выполнены в условиях территорий с высоким сопротивлением.

В первую очередь были выявлены возможности применения обоих методов для идентификации многолетних загрязнений нефтепродуктами вместе с оценкой их качества путем сопоставления с архивными данными и результатами лабораторных исследований, а впоследствии для идентификации свежих загрязнений и контроля за их распространением также в комплексе с лабораторными исследованиями и дополнительно с атмогеохимическим методом.

Кроме того, велись наблюдения за ходом процесса биоремедиации, поддерживаемой в месте исторического загрязнения, а также в месте контролируемого загрязнения — свежего. Было оценено влияние атмосферных явлений на измеряемые параметры, а также то, в какой степени они изменялись на протяжении времени. Вместе с лабораторными и атмогеохимическими исследованиями был определен темп биоремедиации и вычислено процентное уменьшение сопротивления опираясь на измерения электропроводимости в сечениях.

В условиях среды с низким сопротивлением, какой является территория бывшего топливного склада воинских частей Советской Армии в Шпротаве, исследования были проведены в ограниченной степени, только вдоль одного профиля, проходящего от загрязненного места к чистому. Они позволили проследить эволюцию загрязнений, что иллюстрирует следующий переход:

чистая среда → загрязнение → модель с высоким сопротивлением → модель с низким сопротивлением  
→ чистая среда

Примененные геоэлектрические методы дали возможность качественно определить места загрязнений нефтепродуктами и оценить их пространственное расположение. Измеряемые параметры в условиях *in situ* хорошо коррелировали с результатами лабораторных исследований.

Показано, что в зависимости от наличия либо отсутствия в геологической среде органических кислот, загрязненные места могут порождать аномалии низкой проводимости или аномалии высокой проводимости. Наличие органических кислот зависит от геологического строения и гидрогеологических условий, а также условий среды. В условиях среды с высоким сопротивлением естественная биоремедиация затрудни-

тельна и протекает очень медленно, в связи с чем и производство органических кислот ограничено. В итоге над загрязненным местом всегда длительное время генерируется модель загрязнений с высоким сопротивлением. В условиях среды с низким сопротивлением популяции микроорганизмов разнообразны и многочисленны, благодаря чему процесс естественной биоремедиации происходит очень быстро. В результате над загрязненным местом вскоре после загрязнения генерируется модель загрязнений с низким сопротивлением.

В работе показано, что сразу после загрязнения песчаной среды значительно возрастает электрическое сопротивление, что связано с характерным для углеводородов высоким сопротивлением, а последовательный процесс биоремедиации, напр. дрожжами *Yarrowia lipolytica*, можно успешно контролировать с помощью современных геоэлектрических методов.



Na pierwszej stronie okładki: u dołu — Panorama z punktu widokowego na okolice Bornego Sulinowa — wrzosowiska (obszar byłego poligonu czołgowego); u góry (od lewej): Jeden ze zbiorników na obszarze grupowego składu paliw A (usunięty w latach 90.); Stojąca plama olejowo-ropna (grupowy skład paliw A, pole badawcze b); Biomasa z drożdżami *Yarrowia lipolytica* w postaci maty  
Czwarta strona okładki: Jezioro Pile — Borne Sulinowo; u góry (od lewej): Jezioro Pile; Jedno z małych jeziorek połodowcowych na obszarze byłego poligonu wojskowego JAR w Bornem Sulinowie; Ośrodek dydaktyczno-wypoczynkowy Uniwersytetu Śląskiego w Bornem Sulinowie

Redaktor: Barbara Todos-Burny

Projektant okładki: Małgorzata Pleśniar

Redaktor techniczny: Barbara Arenhövel

Korektor: Lidia Szumigala

Łamanie: Edward Wilk

Copyright © 2013 by  
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego  
Wszelkie prawa zastrzeżone

**ISSN 0208-6336**  
**ISBN 978-83-226-2192-9**

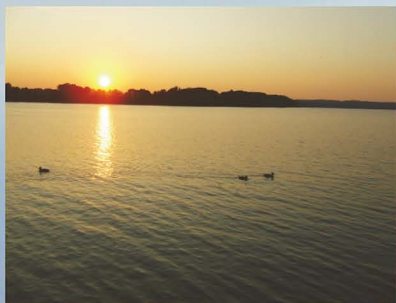
Wydawca  
**Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego**  
**ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice**  
[www.wydawnictwo.us.edu.pl](http://www.wydawnictwo.us.edu.pl)  
e-mail: [wydawus@us.edu.pl](mailto:wydawus@us.edu.pl)

---

Wydanie I. Ark. druk. 19,0. Ark. wyd. 15,0.  
Papier offset. kl. III, 100 g      Cena 32 zł (+ VAT)

Druk i oprawa: PPHU TOTEM s.c.  
M. Rejnowski, J. Zamiara  
ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław





Cena 32 zł  
(+ VAT)

ISSN 0208-6336  
ISBN 978-83-226-2192-9